

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE-BERNARD - LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre JACQUELOT

Maître de Chimie Physique

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE DE CHELATES METALLIQUES

TRIFLUOROACÉTYLACÉTONATES ET THÉNOYLTRIFLUOROACÉTONATES
POSSIBILITÉS ANALYTIQUES

Soutenue le 20 Septembre 1972, devant la Commission d'Examen

MM. J.-C. MERLIN	Président
M. CHASTRETTE . . .	} Examineurs
J.-C. SOULA	
M ^{lle} G. THOMAS	
M. G. TRIDOT	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1972



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552613_0024

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITE CLAUDE-BERNARD - LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre JACQUELOT

Maître de Chimie Physique

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE DE CHELATES METALLIQUES

TRIFLUOROACÉTYLACÉTONATES ET THÉNOYLTRIFLUOROACÉTONATES
POSSIBILITÉS ANALYTIQUES

Soutenue le 20 Septembre 1972, devant la Commission d'Examen

MM. J.-C. MERLIN	Président
M. CHASTRETTE . . .	} Examineurs
J.-C. SOULA	
M ^{lle} G. THOMAS	
M. G. TRIDOT	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1972

Président : M. le Professeur J. BOIDIN

1er Vice Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

U.E.R. médicale Grange-Blanche

M. le Professeur D. GERMAIN

U.E.R. médicale Alexis Carrel

M. le Professeur C. GIROD

U.E.R. médicale LYON-Nord

M. le Professeur A. BERTOYE

U.E.R. médicale LYON-Sud-Ouest

M. le Professeur L. TOLOT

U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques

M. M. CARRAZ, Maître de Conférences agrégé

U.E.R. des Techniques de Réadaptation

M. le Professeur P. MOUNIER-KÜHN

U.E.R. de Biologie Humaine

M. J.C. CZYDA, Maître de Conférences agrégé

U.E.R. d'Education Physique et Sportive

M. A. MILLON, Professeur E.P.S.

U.E.R. des Sciences Odontologiques

M. R. VINCENT

U.E.R. de Mathématiques

M. le Doyen J. BRACONNIER

U.E.R. de Physique

M. le Professeur M. DUFAY

U.E.R. de Chimie et Biochimie

M. le Professeur D. GAUTHERON

U.E.R. des Sciences de la Nature

M. le Professeur L. DAVID

U.E.R. de Biodynamique et Psychopédagogie

M. R. FONTANGES, Maître de Conférences

U.E.R. de Physique Nucléaire

M. le Professeur A. SARAZIN

U.E.R. de Mécanique

M. le Professeur J. MATHIEU

Observatoire

M. le Professeur J.H. BIGAY

Institut Universitaire de Technologie 1

M. le Professeur B. POUYET

Institut Universitaire de Technologie 2

M. J. GALLET

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Analytique II, sous la direction de Mademoiselle G. THOMAS, Professeur. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail et pour la confiance qu'elle m'a toujours accordée.

Ma gratitude va également à Monsieur le Professeur J.C. MERLIN qui me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Il m'est agréable de remercier Monsieur le Professeur M. CHASTRETTE d'avoir bien voulu accepter de faire partie de ce jury.

Monsieur le Professeur G. TRIDOT, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, me fait l'honneur d'examiner ce travail ; qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde gratitude.

Ces recherches ont pu être effectuées grâce au soutien technique et financier de la Société ERAP-ELF, que je tiens à remercier en la personne de Monsieur C. VERNET, Chef du Département Recherche de ce Groupe. Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur J.C. SOULA, Ingénieur de Recherches, qui a bien voulu accepter de juger ce travail.

Que mes camarades de laboratoire et tous ceux qui m'ont apporté leur aide au cours de ce travail trouvent ici l'expression de mes très sincères remerciements et de mon amicale sympathie.

Je tiens également à remercier Madame S. TRICOIRE pour la dactylographie et la mise en page souvent difficiles de ce texte.

A la mémoire de mon Père

A ma Mère

A Geneviève

A tous ceux qui me sont chers

I N T R O D U C T I O N

Depuis l'apparition en 1952 (14) de la chromatographie en phase gazeuse comme méthode de séparation et de dosage, cette technique a été utilisée avec succès pour l'analyse de nombreux mélanges organiques. Pendant assez longtemps la séparation et le dosage de composés minéraux ont été limités à certains gaz comme l'oxygène et l'azote, bien que LEDERER ait suggéré dès 1955 que les métaux pourraient être analysés : "il est facile d'envisager des méthodes futures de séparation basées sur la formation de complexes : chromatographie de partition gaz-liquide de complexes volatils par exemple." (22).

Cependant, la plupart des complexes métalliques présentant une volatilité et une stabilité thermique limitées, ce n'est qu'en 1959 que les possibilités d'analyse de métaux par la chromatographie en phase gazeuse sont pour la première fois examinées. En même temps que WACHI et FREISER décrivent une méthode basée sur l'élution d'halogénures métalliques, FLOUTZ et DUSTWALT s'intéressent à la chromatographie en phase gazeuse de certains acétylacétonates (38, 44). Ces travaux ouvrent la voie à une série d'études sur les β dicétonates et leurs dérivés polyfluorés, dont nous montrerons les résultats et les possibilités actuelles dans la dernière partie de ce travail.

Pour notre part, nous nous sommes intéressés uniquement à des chélates de β dicétones trifluorées : la trifluoroacétylacétone et la thénoyltrifluoroacétone.

Le premier agent chélatant forme des complexes dont l'analyse par chromatographie en phase gazeuse a été effectuée pour un certain nombre de cations métalliques. Cependant, parmi les chélates de métaux de la première série de transition, trois ont encore retenu notre attention : le complexe de vanadyle dont la possibilité d'élution est mentionnée par SIEVERS (152)

dans une étude systématique des chélates de la trifluoroacétylacétone, et ceux de nickel (II) et cobalt (II), obtenus habituellement sous une forme dihydratée qui ne présente pas les propriétés requises pour l'analyse en phase vapeur. Les résultats de cette étude sont présentés dans le chapitre II, à la suite d'une première partie consacrée à la description des techniques expérimentales utilisées dans ce travail.

Quant à la thénoyltrifluoroacétone, c'est un agent chélatant particulièrement intéressant par ses propriétés extractantes bien connues. L'étude en chromatographie en phase gazeuse de ses complexes n'avait été abordée, au début de nos travaux, que pour le chélate d'aluminium (190). Le chapitre III rassemble les résultats concernant les chélates de Be(II), Al(III), et de divers cations de la première série de transition.

La formation de complexe dihydratés avec le nickel et le cobalt a été évitée par l'obtention de complexes mixtes métal- β dicétone-autre coordinat. Ces composés mixtes étant d'une part suffisamment stables et volatils, et d'autre part solubles dans les solvants organiques, nous avons envisagé l'analyse de solutions aqueuses de ces cations par extraction liquide-liquide de complexes mixtes suivie de la chromatographie en phase gazeuse de la phase organique.

Nous avons étudié cette possibilité avec les chélates de la thénoyltrifluoroacétone; les résultats sont présentés dans le chapitre IV consacré à l'extraction liquide-liquide des complexes mixtes métal-thénoyltrifluoroacétone-diéthylamine.

Pour conclure, en nous basant sur les résultats antérieurement publiés et sur ceux présentés dans ce mémoire, nous consacrons un dernier chapitre à une mise au point décrivant les techniques expérimentales et les possibilités analytiques actuelles de la chromatographie en phase gazeuse de chélates métalliques.

C H A P I T R E I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. 1 - PREPARATION DES CHELATES METALLIQUES.

Nous avons tenu à préparer les différents chélates étudiés sous forme pure cristallisée, afin de déterminer dans les meilleures conditions les possibilités analytiques de la chromatographie en phase gazeuse de ces composés.

La trifluoroacétylacétone, fournie par la société SCHUCHARDT, est préalablement purifiée par deux distillations, entre 102 et 105°C. Il reste dans le ballon une liqueur brune, visqueuse, responsable de la couleur rosée du produit initial normalement incolore. La thénoyltrifluoroacétone, produit puriss FLUKA, est utilisée sans purification préalable, de même que la diméthylformamide et la diéthylamine.

- Chélates simples -

Nous avons choisi la méthode d'obtention décrite par BERG et coll. (55, 149, 273) au cours de leurs travaux sur la sublimation fractionnée de divers β dicétonates; le sel métallique, en général un nitrate, est mis en solution à 5% dans l'eau distillée. La solution chaude, tamponnée immédiatement avant emploi par 5 g d'acétate de sodium pour 100 ml de solution aqueuse, est ajoutée à une solution de l'agent chélatant à 1% dans l'éthanol; on évapore ensuite lentement le mélange constamment agité jusqu'aux premiers signes de cristallisation. Par refroidissement, le complexe cristallise; il est filtré sur verre fritté et lavé plusieurs fois à l'eau distillée. Le chélate de béryllium avec la thénoyltrifluoroacétone est obtenu de manière quelque peu différente : on ajoute à 50 ml d'une solution aqueuse de sulfate de béryllium à 0,5%, 5g d'acétate de sodium, et, en agitant, 40 ml d'une solution à 1% de thénoyltrifluoroacétone dans l'éther éthylique. La couche organique est séparée, lavée à l'eau distillée jusqu'à neutralité. Après séchage sur sulfate de sodium, on évapore à sec.

Les chélates obtenus sont purifiés par recristallisations successives dans le chloroforme (trifluoroacétylacétonate de vanadyle) ou dans l'éthanol (autres chélates métalliques), suivies d'une sublimation pour les composés de béryllium et de vanadium obtenus avec la thénoyltrifluoroacétone. Le point de fusion (ou de sublimation) de chaque composé est déterminé à l'aide d'un microscope à platine chauffante. Les points de sublimation sont éventuellement confirmés lors de l'étude thermogravimétrique.

Les teneurs en carbone, hydrogène et azote (éventuellement) sont déterminées par microanalyse élémentaire (service du C.N.R.S.). Le pourcentage pondéral de métal est vérifié au laboratoire par minéralisation du composé et dosage volumétrique à l'EDTA. •

La présence de molécules d'eau est confirmée par analyse thermogravimétrique à l'air sous pression atmosphérique; l'appareil utilisé est une thermobalance UGINE-EYRAUD type B.60; le thermocouple de mesure est placé immédiatement sous la nacelle cylindrique porte échantillon, à l'intérieur du tube de laboratoire. Lors de l'étude thermogravimétrique, on vérifie aussi si les composés se subliment ou au contraire se décomposent à la chaleur, en chauffant jusqu'à 280°C environ et en analysant le résidu qui se trouve dans la nacelle.

- Chélates mixtes -

Ils sont obtenus par dissolution des chélates hydratés correspondants dans l'agent chélatant choisi, et recristallisation. On les caractérise ensuite de la même manière que les chélates simples, comme décrit ci-dessus.

I. 2 - CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.

I. 2. 1 - L'appareil.

Il se compose d'un chromatographe MIKROTECK 2500 R II équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (double flamme). L'électromètre est relié à un enregistreur potentiométrique SERVO RITTER II de la Texas Instruments Incorporated.

L'hélium U utilisé comme gaz vecteur, l'hydrogène U et l'air comprimé fournis par la société Air Liquide, sont purifiés par passage sur tamis moléculaires.

Un tube de verre Pyrex est inséré dans la chambre d'injection. Son utilité est double : il permet de réduire au maximum les contacts des chélates avec les parties métalliques chaudes de la chambre d'injection, et son examen après expérience peut mettre en évidence un dépôt éventuel dû à la décomposition thermique possible des composés étudiés ou à leur volatilisation incomplète.

Les chélates métalliques sont mis en solution organique et injectés à l'aide d'une microsiringue HAMILTON, modèle 701 NCH.

L'examen de la réponse du détecteur à capture d'électrons a été effectué au Centre de Recherches ELF de Solaize; le détecteur utilise une source ionisante au ⁶³Ni; en effet, une telle source permet de travailler à des températures supérieures à 200°C, alors que les sources habituelles au tritium sont d'un usage dangereux au-dessus de 150°C, en raison de la volatilité du produit radioactif. La tension appliquée entre les 2 électrodes collectrices est une tension continue. Lors de ces essais, nous avons utilisé l'azote U comme gaz vecteur.

I. 2. 2 - Les colonnes.

Toutes les colonnes d'analyse utilisées au cours de ce travail sont des colonnes en tube de verre pyrex.

- Les colonnes classiques -

Nous avons préparé des colonnes de diamètre intérieur 4 mm et d'une longueur variant entre 20 et 400 cm. Le support utilisé est du chromosorb W (lavé à l'acide par le fabricant), présentant une ouverture de maille comprise entre 0,145 et 0,180 mm (80 à 100 mesh). Ce support est préalablement silanisé et imprégné de phase stationnaire par une technique habituelle que nous verrons plus loin.

- Les colonnes classiques avec support faiblement imprégné : lightly loaded columns.

Ces colonnes présentent également un diamètre intérieur de 4 mm. Le support utilisé est composé de microbilles de verre présentant une ouverture de maille comprise entre 0,180 et 0,250 mm (60 à 80 mesh). Bien que ces billes soient recouvertes par une quantité très faible de phase stationnaire (entre 0,1 et 0,5% en poids), leur porosité est si faible qu'elles prennent, après imprégnation, une consistance humide qui rend long et difficile un remplissage satisfaisant de la colonne. Nous avons donc utilisé pour préparer ce type de colonne une seconde technique de prétraitement et d'imprégnation in situ du support, que nous décrivons plus loin.

- Les colonnes capillaires -

La préparation et les essais de ces colonnes ont été effectués au Centre de Recherches ELF de Solaize. Nous avons testé deux types de colonnes capillaires :

- Colonnes de GOLAY, constituées d'un tube de verre vide. La phase stationnaire n'est plus ici déposée sur un support solide, mais répartie sur les parois internes du tube; pour ce faire, on remplit la colonne au moyen d'une solution de la phase stationnaire choisie, on chasse cette solution à débit constant, sous pression d'azote.

- Colonnes capillaires remplies (S.C.O.T.) : un tube de verre de diamètre intérieur de l'ordre de 2 mm est rempli du support solide choisi (chromosorbW). Le tube est ensuite étiré régulièrement jusqu'à obtention du diamètre désiré. L'imprégnation est ensuite effectuée comme dans le cas des colonnes capillaires de GOLAY.

- Prétraitement du support -

L'étude bibliographique de la chromatographie en phase gazeuse de certains chélates métalliques nous a montré l'importance d'une réduction poussée des sites d'adsorption du support poreux. Nous avons vérifié la nécessité d'une telle réduction dans une étude préliminaire sur le trifluoroacétylacétate de chrome (III). Dans ce travail, nous avons utilisé trois techniques.

Silanisation au diméthylchlorosilane (DMCS).

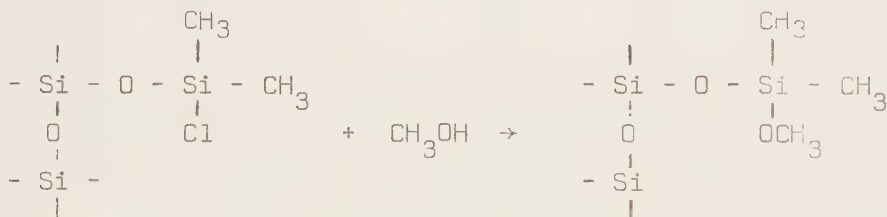
L'action du DMCS permet de remplacer des groupements hydroxyle adjacents de la surface du support par des groupes silyle :



Si un groupe hydroxyle se trouve isolé sur la surface, on a formation d'un chloro-silyléther :



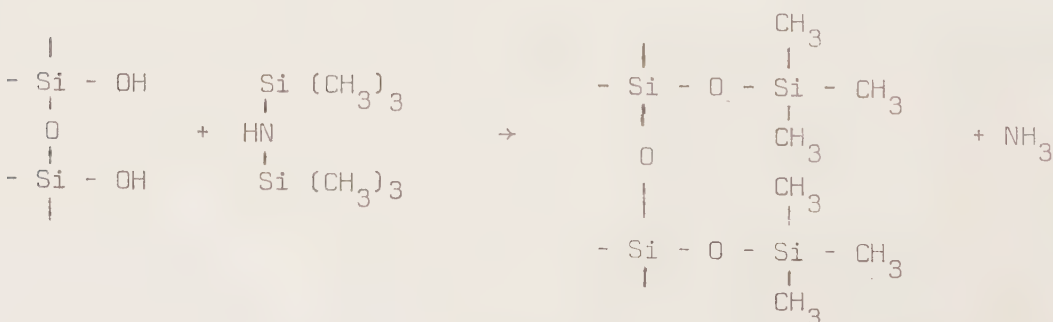
Il faut ensuite traiter le support au méthanol qui réagit sur les groupes $-\text{Si}-\text{Cl}$: en effet, ces groupes peuvent s'hydrolyser pour redonner un site d'adsorption $-\text{Si}-\text{OH}$



L'opération consiste à faire barboter un courant d'azote sec dans une fiole de Durand contenant du DMCS, et reliée à une colonne ou à un tube en U contenant le support à traiter. Au bout de 2 heures environ, on lave le support au méthanol anhydre et on laisse sécher à l'étuve à 100°C.

Silanisation à l'hexaméthylidisilazane (HMDS).

Les groupements OH libres sont ici remplacés par des groupes triméthylsilyle.



On mélange le support à une solution à 5% d'HMDS dans l'éther de pétrole, que l'on fait bouillir à reflux pendant 1 heure. On ajoute ensuite quelques millilitres de

n propanol, et, après un repos d'une trentaine d'heures, on chauffe à reflux pendant 1 heure. Le solvant est ensuite évaporé lentement, et on sèche le support ainsi traité à l'étuve.

Traitement à la potasse. .

On mélange 100 g de chromosorb W à 5 g de potasse dans 100 cm³ de propanol. On évapore ensuite le méthanol.

Imprégnation du support -

Nous décrivons ci-dessous les deux techniques d'imprégnation que nous avons utilisées, la première pour les colonnes classiques habituelles ou remplies d'un support faiblement imprégné, la seconde pour ce deuxième type de colonnes seulement.

Imprégnation du support avant remplissage de la colonne. -

Le support solide est préalablement silanisé ou traité à la potasse. L'imprégnation est ensuite effectuée, comme l'indique la figure I.1 A, par évaporation d'une bouillie constituée du support et d'une solution de la phase stationnaire dans un solvant convenable, chlorure de méthylène dans notre cas; la bouillie, versée dans un entonnoir en verre fritté, est agitée par un courant d'azote sec. Le chauffage est assuré par un bain-marie dont la température, inférieure de 10°C à la température d'ébullition du solvant, est élevée au bout d'une dizaine de minutes d'environ 20°C (supérieure de dix degrés à la température d'ébullition du solvant).

Imprégnation in situ -

Cette méthode, décrite par AVERILL (102), permet de remplir la colonne avec un support sec, opération facile et qui conduit à un remplissage complet et très régulier : on fait passer dans la colonne, à l'aide d'azote sous pression, une solution très diluée de phase stationnaire (figure I.1. B). Le surplus de solvant est ensuite lentement évaporé, à l'étuve à 40°C.

On peut d'une façon analogue effectuer d'abord dans la colonne même la silanisation du support au DMCS : on fait passer sous pression une solution de DMCS à 5% dans le toluène. On lave par 3 passages successifs de méthanol anhydre, et on laisse sécher 24 heures à l'étuve à 100°C. L'opération présente également l'avantage de silaniser en même temps les parois du tube en verre constituant la colonne.

Cette méthode, grâce à la régularité du remplissage obtenue, permet de préparer des colonnes avec une reproductibilité exemplaire.

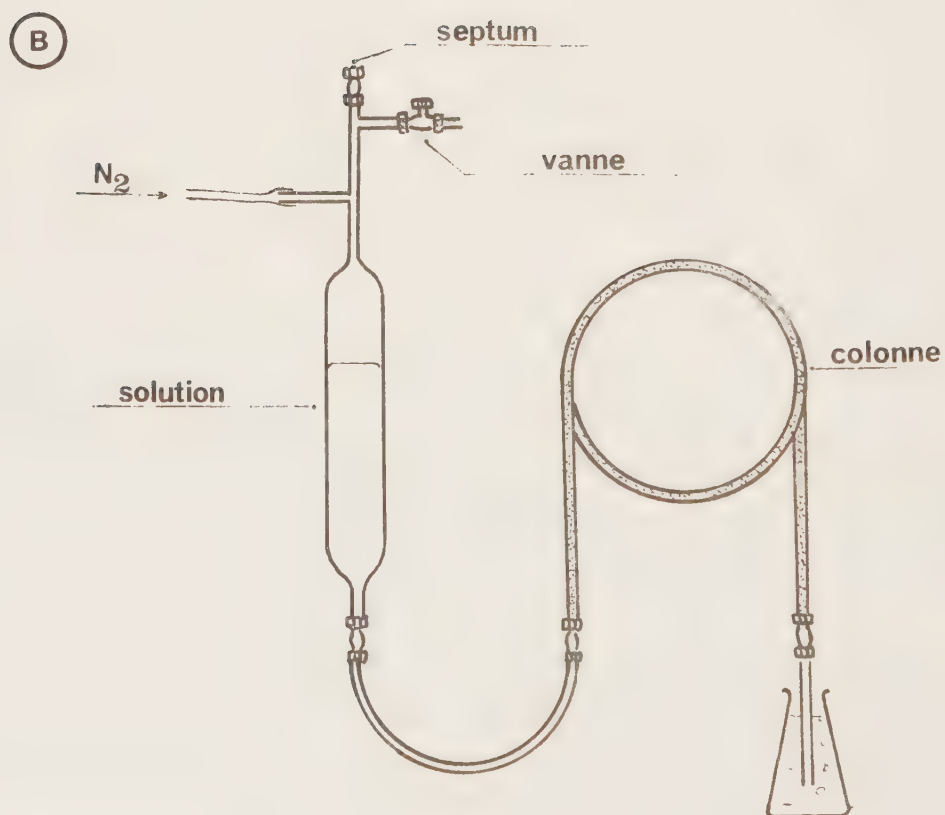
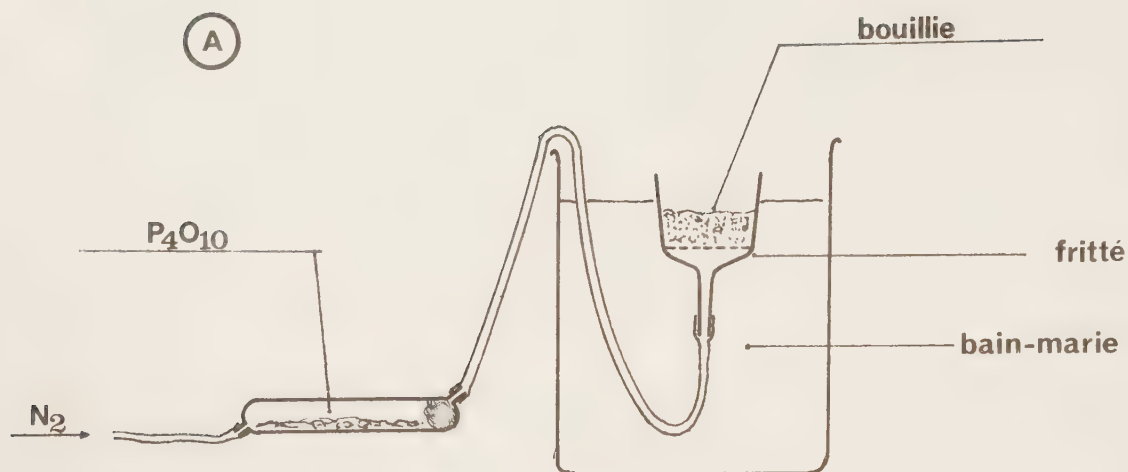


FIGURE I. 1 - A : Imprégnation du support avant remplissage de la colonne.
B : Imprégnation du support in situ.

- Choix de la phase stationnaire -

Le choix d'une phase stationnaire est guidé par l'examen des propriétés des composés à analyser; si la température nécessaire pour obtenir une élution suffisamment rapide est proche de la température de décomposition des composés, le choix d'un liquide stationnaire se réduit à des composés ne présentant pas d'interaction notable avec le chélate : liquides peu polaires dans l'échelle de ROHRSCHEIDER et ne comportant pas de groupements fonctionnels qui soient de bons agents chélatants.

Pour notre part, nous avons utilisé 5 phases stationnaires : le squalane, hydrocarbure présentant 30 atomes de carbone par molécule, de polarité nulle, mais qui a pour nous l'inconvénient de ne pas supporter des températures supérieures à 120°C; deux huiles silicones, qui présentent une stabilité thermique bien supérieure (jusqu'à des températures de l'ordre de 300°C); l'huile SE 30, un polydiméthylsiloxane et l'huile DC 710, un polyméthylphénylsiloxane, toutes deux de faible polarité; le graisse Apiézon L ; enfin, une phase plus polaire, la graisse XE 60, polysiloxane présentant des groupements nitrile, et qui elle aussi a l'avantage d'être thermiquement stable jusqu'à environ 300°C. Sa polarité plus importante a restreint, comme nous le verrons plus loin, son utilisation au cas des composés les plus volatils.

- Température de colonne et débit de gaz vecteur -

La recherche, pour chaque composé étudié, des températures optimales d'élution, a nécessité naturellement de très nombreux essais; nous avons été essentiellement guidés par les propriétés de chacun des chélates comme leur température de sublimation et leur température de décomposition.

Nous avons déterminé avant l'utilisation de chaque colonne, le débit optimum du gaz vecteur pour ce type de composés, à l'aide du trifluoroacétylacétonate de chrome(III), par le tracé de courbes de Van Deemter. Cependant, d'une manière générale, il nous est apparu préférable de travailler avec un débit d'hélium supérieur (30 % en moyenne, quelquefois plus) au débit optimum préalablement déterminé; en effet, les pics sont beaucoup plus dynamiques, ce qui, malgré la perte en efficacité, est intéressant pour l'analyse de très faibles quantités.

- Récapitulatif des colonnes essayées et éventuellement utilisées pour cette étude -

- Colonnes classiques -

Nous présentons ci-dessous sous forme de tableau les caractéristiques des colonnes utilisées; le numéro affecté à chacune d'elle servira à les identifier dans la suite de l'exposé.

TABEAU I.1 - Nomenclature des colonnes utilisées.

Numéro	Longueur (cm)	Nature du support	Traitement du support	Imprégnation
1	25	Chromosorb W	DMCS	5% Squalane
2	25	Chromosorb W	DMCS	10% Squalane
3	25	Chromosorb W	DMCS	10% Apiézon L
4	100	Chromosorb W	DMCS	10% Apiézon L
5	100	Billes de verre	DMCS	0,5% Apiézon L
6	100	Billes de verre	DMCS	0,1% DC 710
7	100	Billes de verre	DMCS	0,5% DC 710
8	100	Billes de verre	HMDS	0,5% DC 710
9	180	Chromosorb W	HMDS	10% DC 710
10	200	Billes de verre	HMDS	0,5% DC 710
11	230	Chromosorb W	HMDS	10% XE 60
12	230	Chromosorb W	KOH + HMDS	10% XE 60
13	230	Billes de verre	HMDS	Solution 1% Apiézon L*
14	230	Billes de verre	HMDS	Solution 1% DC 710*
15	230	Billes de verre	HMDS	Solution 1% SE 30*
16	340	Chromosorb W	KOH + HMDS	10% XE 60
17	340	Billes de verre	HMDS	Solution 0,5% DC 710*
18	400	Billes de verre	HMDS	Solution 0,5% DC 710*
19	100	Billes de verre	HMDS	Solution 0,8% DC 710*

* Imprégnation in situ.

- Colonnes capillaires -

Nous avons testé une dizaine de colonnes capillaires, vides ou remplies. Celles-ci présentent une longueur variant entre 10 et 50 m, et la phase stationnaire utilisée est une huile silicone.

I. 2. 3 - Caractérisation des composés élués.

Dans certains cas, nous avons voulu examiner si les chélates injectés ne subissent pas une décomposition thermique dans la colonne. Pour cela, un tube capillaire en U est fixé à l'extrémité de la colonne d'analyse. Ce tube débouche à la température ordinaire, et les produits gazeux y cristallisent. On rince directement le tube dans une cuve en quartz, et l'on trace le spectre d'absorption dans l'ultra violet de la solution obtenue. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre BECKMAN DK II A.

I. 3 - EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE.

Pour les mesures à pH constant, celui-ci a été fixé à 5,1 à l'aide d'un mélange tampon acide acétique-acétate de sodium, servant également à fixer la force ionique à 0,1 M. Pour l'étude en fonction du pH, nous avons utilisé, dans le domaine pH 3 - pH 6, des solutions tampon acide acétique-acétate de sodium, et, pour les valeurs du pH inférieures à 3, des solutions nitriques de concentration convenable. Dans les deux cas, la force ionique était ajustée à la valeur de 0,1 M par addition de nitrate de sodium. Le pH de la solution aqueuse, vérifié après l'extraction liquide-liquide, est mesuré à l'aide d'un pH mètre METROHM Compensator E 388.

Le mode opératoire de l'extraction est le suivant : dans un tube que l'on peut boucher hermétiquement, on pipette 20 ml de la solution aqueuse du nitrate métallique, et 20 ml de la solution organique. Après une agitation de 5 mn dans un panier rotatif immergé dans un bain d'eau de température régulée à $25^{\circ}\text{C} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$, on laisse reposer une demi-heure à cette température, et les deux phases sont ensuite séparées sur papier WHATMAN 1 P.S. Comme nous le verrons au chapitre IV, nous avons ensuite effectué deux types de mesures :

- dosage de diéthylamine en solution organique par chromatographie en phase gazeuse (appareil F&M 700, équipé d'un catharomètre)

- dosage de métal en solution aqueuse : utilisation d'un spectrophotomètre d'absorption atomique TECHTRON AA4. La courbe d'étalonnage est tracée chaque fois à l'aide de solutions de concentration connue en métal, et en se plaçant dans les mêmes conditions de pH et de force ionique. Les dosages de nickel sont effectués à la longueur d'onde de $3415 \text{ \AA}$, et ceux de cobalt à la longueur d'onde de $2407 \text{ \AA}$.

Pour chaque série de manipulations, nous avons vérifié sur 2 échantillons que la somme des concentrations en métal dans les deux phases est égale à la concentration analytique initiale : pour cela, nous avons ajouté une solution nitrique à la phase organique, afin de réextraire le métal qui est ensuite dosé.

C H A P I T R E I I

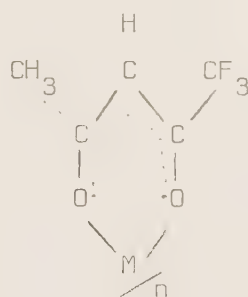
*CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE DES CHELATES DE
VANADYLE, NICKEL(II) ET COBALT(II) AVEC LA TRIFLUOROACETYLACETONE*

La trifluoro-1,1,1 pentanedione-2,4 , plus connue sous son appellation usuelle de trifluoroacétylacétone (TFAH), se présente, dans les conditions habituelles, comme un liquide incolore, de densité 1,27, qui bout à 107°C. L'indice de réfraction du produit pur, $n_D = 1,3864$ à 25°C (125) nous a servi de critère de pureté de cet agent chélatant.

L'équilibre cito-énolique caractéristique des β dicétones est déplacé à 95% vers la forme énolique (25), stabilisée par résonance :



Cette forme énolique conduit à la formation de chélates particulièrement stables que l'on peut représenter par :



C'est ainsi que les chélates de la trifluoroacétylacétone sont plus stables que ceux du salicylaldéhyde (1). Leur caractère aromatique conduit à une augmentation de leur stabilité dans des solvants tels que le benzène. Les caractéristiques de stabilité thermique et de volatilité des trifluoroacétylacétonates sont à l'origine de nombreux travaux concernant leur élution en phase gazeuse; les résultats sont rassemblés au chapitre V.

II. 1 - LE TRIFLUOROACÉTYLACÉTONATE DE VANADYLE $VO(TFA)_2$.

A la température ordinaire, c'est un solide vert, insoluble dans l'eau, qui se sublime à 120°C et se décompose à des températures supérieures à 185°C.

Analyse $VO(C_5H_5O_2F_3)_2$ - Calculé : C% 32,1 H% 2,1 V% 13,8
 Trouvé : C% 32,2 H% 2,3 V% 13,4

Le trifluoroacétylacétonate de vanadyle en solution dans le benzène présente un pic d'absorption à la longueur d'onde de 588 nm et l'absorbance suit la loi de BEER à cette longueur d'onde : $E = 82 \text{ l cm}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ (375).

Nous avons testé qualitativement la solubilité du complexe dans de nombreux solvants organiques comme le benzène, le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone et retenu le benzène pour l'étude chromatographique; la solubilité est supérieure à 10 g/l et on peut envisager avec ce solvant l'utilisation d'une technique d'extraction liquide-liquide.

II. 1. 1 - Mise au point de l'analyse chromatographique.

- La colonne -

Avec les colonnes numérotées 1,2,3,4, dans le chapitre I, le pic correspondant au trifluoroacétylacétonate de vanadyle est très élargi et peu apparent, même si la solution injectée est très concentrée, la colonne 5 permet une meilleure élution, mais la séparation entre le benzène et le chélate est très insuffisante. L'utilisation de la colonne 6 fait apparaître un très net progrès dans la forme du pic, mais la séparation est encore insuffisante. La colonne 7 améliore cette séparation. Avec la colonne 8, le pic du chélate est plus important et plus symétrique. La colonne 10 entraîne une élution tardive du complexe, dont le pic est très élargi.

Il est donc sans aucun doute très avantageux d'utiliser des colonnes à faible charge, comme le montre la comparaison entre les quatres premières colonnes classiques et les cinq suivantes à faible charge. Ceci confirme les résultats de SIEVERS (152) concernant la chromatographie en phase gazeuse de trifluoroacétylacétonates de plusieurs métaux. Ces colonnes remplies d'un support faiblement imprégné permettent de travailler à des températures suffisamment basses; cependant le problème de l'adsorption gaz-solide prend alors beaucoup d'importance; de deux colonnes ne différant que par le taux d'imprégnation (colonnes 6 et 7), la plus satisfaisante est celle correspondant au taux d'imprégnation le plus élevé. Le choix du traitement de réduction de l'adsorption revêt aussi une importance particulière (colonnes 7 et 8): un traitement à l'HMDS apparaît ici meilleur qu'un traitement au DMCS. Enfin, la longueur de la colonne ne doit pas être trop importante, comme le montrent les essais avec les colonnes 8 et 10. Nous avons conservé, pour une étude quantitative, la colonne n° 8.

- La température d'élution -

Si la colonne 8 conduit à l'élution la meilleure, elle ne permet pas de séparer complètement le complexe de son solvant le benzène. Nous avons donc recherché une amélioration en agissant sur la température de la colonne.

- Dans une première série d'essais, nous avons effectué des éluions à température constante, choisie entre 95°C et 135°C par étapes de 5°C. Si vers 105°C la séparation, encore insuffisante, apparaît nette, le pic est très élargi

et présente une traînée importante (figure II.1). A des températures supérieures, le pic, étroit, du chélate, apparaît insuffisamment séparé du benzène, ce que montre par exemple la figure II.2 pour une température de 120°C.

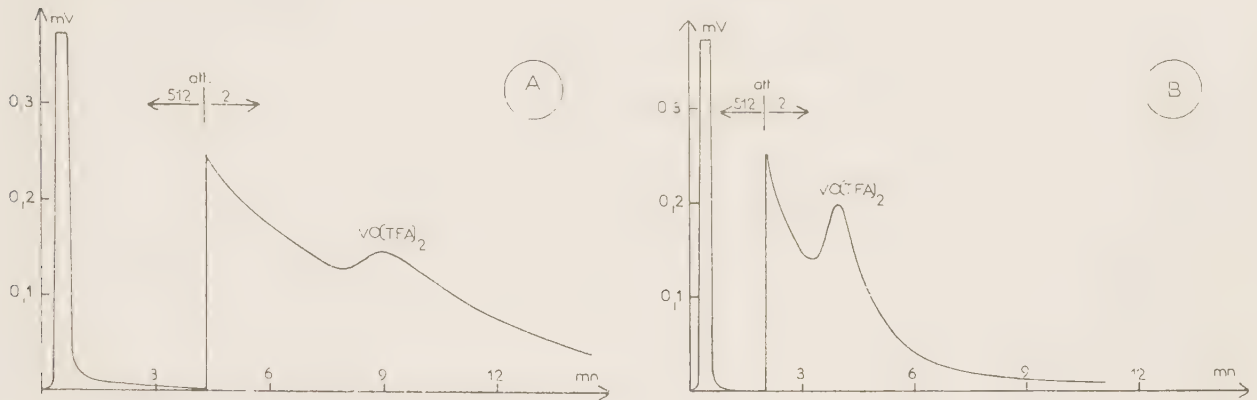


FIGURE II. 1 - Chromatogramme obtenu avec une solution benzénique de $\text{VO}(\text{TFA})_2$
Température d'élution : 105°C.

II. 2 - Chromatogramme obtenu avec une solution benzénique de $\text{VO}(\text{TFA})_2$
Température d'élution : 120°C.

Nous avons donc entrepris une seconde série d'essais, pour mettre au point une programmation de température. Pour une température initiale de 90°C et une température finale de 130°C, nous avons testé une vingtaine de programmes. En résumé, nous avons constaté qu'une montée en température trop rapide entraîne une dérive importante de la ligne de base, et que d'autre part une montée en température lente et régulière pendant toute la durée de l'essai ne donne pas de séparation satisfaisante. Nous avons donc retenu le compromis suivant :

- Température initiale 90°C, maintenue constante pendant 5 mn; cette température est montée à 115°C en 2 mn, puis à 130°C en 3 autres minutes; de la dixième minute à la fin de l'essai, la température est maintenue à 130°C (les montées en température sont linéaires). Dans ces conditions, le pic du complexe, qui est entièrement élué à 130°C, est bien séparé, étalé sur 1 mn 1/2. Il subsiste une légère traînée d'ue sans doute à une adsorption rémanante, dont nous retrouverons les effets en analyse quantitative (figure II.3).

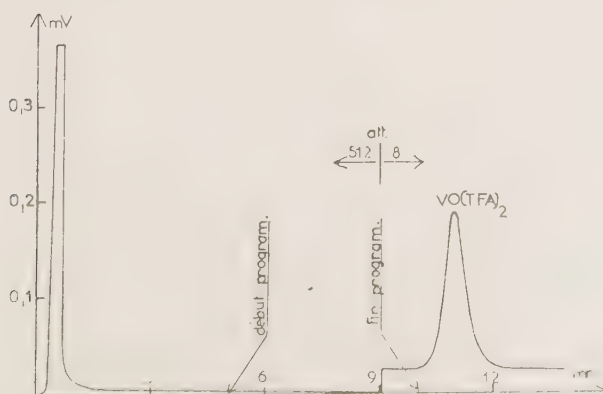


FIGURE 3 - Chromatogramme obtenu avec une solution benzénique de $\text{VO}(\text{TFA})_2$
Température programmée.

- *Résumé des conditions expérimentales choisies pour l'analyse d'une solution*
VO(TFA)₂ -

- Prise d'essai de 4 µl d'une solution benzénique de chélate.
- Colonne n° 8 (longueur 100 cm, billes de verre 60-80 mesh, silanisées avec HMDS, imprégnées par 0,5% d'huile DC 710) avec un débit d'hélium de 82 cm³/mn.
- Températures :
 - de la chambre d'injection : 135°C
 - du détecteur à ionisation de flamme : 175°C
 - du four :



II. 1. 2 - Etude quantitative.

Bien que nous puissions détecter des quantités de VO(TFA)₂ inférieures à 10⁻⁸ mole, nous estimons que dans nos conditions opératoires il n'est pas possible d'effectuer de mesure quantitative au-dessous de cette valeur; ceci s'explique par le fait reconnu (159, 280) que le détecteur à ionisation de flamme ne donne pas une très bonne réponse aux composés fluorés et que d'autre part ce détecteur reste sensible à un solvant comme le benzène. Dans le domaine, des faibles concentrations, nous avons effectué des dosages pour des quantités de chélate variant de 10⁻⁸ à 10⁻⁷ mole; les valeurs (aire et hauteur des pics) présentées dans le tableau II.1 sont le résultat de la moyenne de quatre essais successifs et reproductibles.

TABEAU II. 1 - Réponse du détecteur à ionisation de flamme à VO(TFA)₂

: VO(TFA) ₂	:	Aire du pic	:	Hauteur du pic	:
: ug injectés	:	(cm ²)	:	(cm)	:
: 4	:	2,00	:	21,0	:
: 6	:	6,08	:	68,0	:
: 8	:	9,20	:	113	:
: 12	:	15,4	:	178	:
: 20	:	28,2	:	360	:
: 28	:	41,0	:	544	:
:	:		:		:

Les courbes d'étalonnage correspondantes (figure II.4) sont des droites, ne passant pas par l'origine, ce que l'on peut attribuer à une légère adsorption du complexe sur l'appareillage. La plus grande précision est obtenue en considérant l'aire.

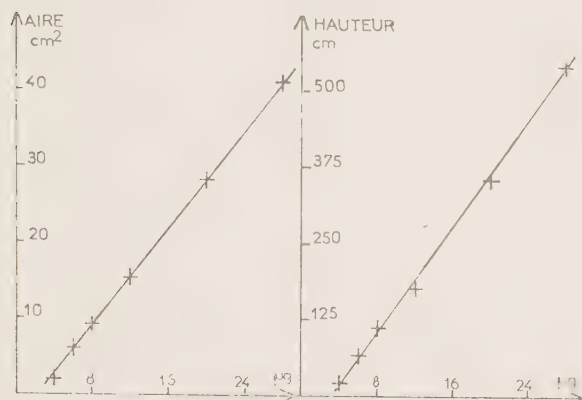


FIGURE II.4 - Aire du pic = f(masse de $\text{VO}(\text{TFA})_2$ injectée).
Hauteur² du pic = f(masse de $\text{VO}(\text{TFA})_2$ injectée).

II. 2 - LES CHELATES DE NICKEL ET COBALT AVEC TFAH.

II. 2. 1 - Les composés dihydratés.

Le composé de nickel (II) obtenu est un solide vert clair, insoluble dans l'eau. L'analyse donne les résultats suivants :

Trouvé : C% 30,0 H% 3,2 Ni % 14,8

Les pourcentages calculés pour le composé $\text{Ni}(\text{TFA})_2$ et le composé $\text{Ni}(\text{TFA})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ sont respectivement :

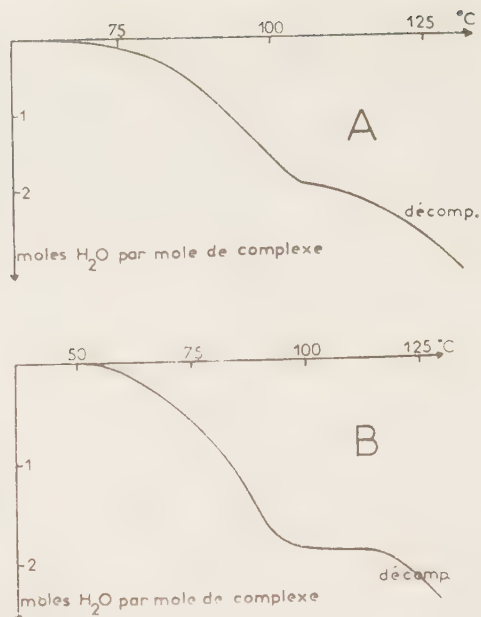
$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{F}_3)_2$ - Calc. : C% 32,92 H% 2,21 Ni% 16,09

$\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{F}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ - Calc. : C% 29,96 H% 3,02 Ni% 14,4

Le composé obtenu est donc un dihydrate ; BERG l'avait d'abord supposé (55) sans toutefois soulever le problème dans des travaux ultérieurs (149, 191). Nous avons confirmé l'existence du dihydrate par une étude thermogravimétrique; Une masse d'échantillon de 100 mg environ (exactement 102,45 mg) est chauffée à la vitesse de 50°C/heure. Entre 60 et 105°C, on observe une perte de poids (9,25 mg) correspondant à 2 moles d'eau par mole de composé, le produit anhydre se décomposant ensuite immédiatement (figure II.5).

Nous avons préparé et caractérisé $\text{Co}(\text{TFA})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ de façon analogue; le complexe perd ses deux molécules d'eau un peu plus facilement que le composé de nickel correspondant; l'étude thermogravimétrique effectuée dans les mêmes conditions expérimentales fait apparaître la perte d'eau entre 55 et 100°C, la décomposition du produit anhydre n'étant observée qu'à partir de 115°C (figure II.5).

FIGURE II.5 - Courbes de déshydratation des trifluoroacétylacétonates de nickel (A) et de cobalt (B)



Les composés $\text{Ni}(\text{TFA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Co}(\text{TFA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ne présentent donc pas une stabilité thermique suffisante pour leur élution en chromatographie en phase gazeuse. Nous avons alors envisagé de remplacer les molécules d'eau par des coordinats susceptibles de conduire à des composés de propriétés satisfaisantes.

II. 2. 2 - Les complexes mixtes métal-TFAH-diméthylformamide.

Ce sont les travaux de REYNOLDS (159) sur l'hexafluoroacétylacétone et ses composés qui nous ont suggéré l'emploi de la diméthylformamide. En effet, l'hexafluoroacétylacétone réagit avec l'eau pour former un dihydrate non chélatant; l'auteur a donc travaillé en milieu non aqueux (pyridine, diméthylformamide, tétrachlorure de carbone, nitroéthane) et a obtenu des complexes mixtes avec la pyridine et la diméthylformamide. Ces composés sont théoriquement stables, particulièrement avec la diméthylformamide. Nous avons ainsi préparé les complexes mixtes de nickel (II) et cobalt (II) avec la trifluoroacétylacétone et la diméthylformamide; le complexe obtenu avec le nickel est un solide vert cru, insoluble dans l'eau et soluble dans divers solvants organiques : benzène, chloroforme, tétrachlorure de carbone, acétone, éthanol. Son point de fusion est de 70-72°C.

Analyse : $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{F}_3)_2 (\text{C}_3\text{H}_7\text{ON})_2$

Calculé % :	C 37,60	H 4,34	Ni 11,49	N 5,48
Trouvé % :	37,5	4,4	11,5	5,6

La stabilité thermique a été testée à l'aide de la thermobalance, avec un chauffage de 50°C par heure. On observe une perte de poids continue dès 70°C; la courbe ne présente ni épaulement ni brusque changement de pente; si on arrête l'expérience à une température quelconque inférieure à 180°C, le résidu dans la nacelle est identique au produit de départ : même point de fusion, même solubilité, mêmes pourcentages pondéraux en carbone, azote et hydrogène. On constate qu'il

s'est déposé sur les parois du tube de laboratoire contigües à la chambre d'eau un solide vert également identique au produit de départ. Nous avons donc conclu que le complexe $\text{Ni}(\text{TFA})_2 \cdot 2 \text{DMF}$ présente des propriétés de stabilité thermique et de volatilité encourageantes pour une étude en chromatographie en phase gazeuse.

Dans les mêmes conditions de préparation, nous avons obtenu pour le composé de cobalt (II) un produit rouge orangé insoluble dans l'eau et soluble dans les solvants organiques cités plus haut, de point de fusion 81°C . Ce composé présente des propriétés de stabilité thermique et de volatilité comparables.

Analyse $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{F}_3)_2 (\text{C}_5\text{H}_7\text{ON})_2$

Calculé % :	C 37,59	H 4,34	Co 11,49	N 5,48
Trouvé % :	37,1	4,4	11,6	5,2

En solution benzénique, le complexe de nickel $\text{Ni}(\text{TFA})_2 \cdot 2 \text{DMF}$ présente une bande d'absorption avec un maximum à 645 nm, et le chélate $\text{Co}(\text{TFA})_2 \cdot 2 \text{DMF}$ une bande à deux maxima, l'un à 493 nm, l'autre à 510 nm (figure II.6). Aux longueurs d'onde des maxima d'absorption, la loi de Beer est vérifiée mais les absorptivités molaires sont faibles: pour le nickel $\epsilon_{645} = 6,6 \text{ l mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et pour le cobalt $\epsilon_{510} = 46$ et $\epsilon_{493} = 47 \text{ l mole}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

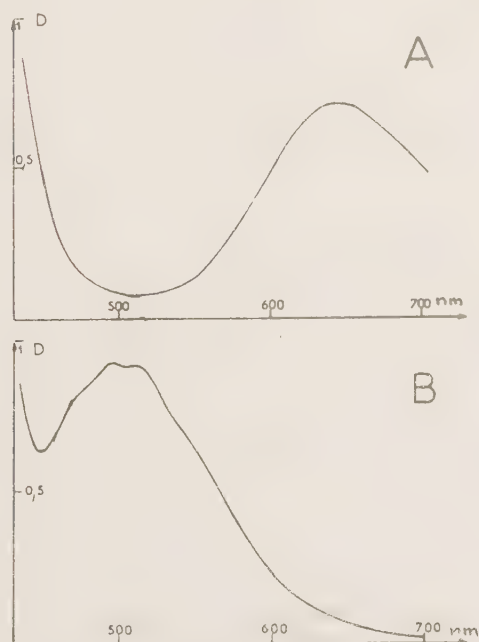


FIGURE II. 6 - Spectres d'absorption des solutions benzéniques de :
 $\text{Ni}(\text{TFA})_2 \cdot 2 \text{DMF}$
 $\text{Co}(\text{TFA})_2 \cdot 2 \text{DMF}$

II. 2. 3 - Mise au point de l'analyse chromatographique des complexes mixtes.

Elle a été faite en utilisant le composé de nickel (II).

- Les colonnes -

La colonne n° 8, utilisée pour la chromatographie en phase gazeuse du

trifluoroacétylacétonate de vanadyle, ne donne pas de séparation benzène-chélate. Nous avons donc utilisé des colonnes à remplissage classique : les colonnes 4, 9, 11, avec un support silanisé, font apparaître une séparation partielle entre le solvant et le chélate, mais le pic correspondant à ce dernier présente une traînée considérable. Etant donné l'importance de cette traînée et la faible réponse, (figure II.7) nous avons envisagé de réduire une adsorption possible du composé sur le support par un traitement de réduction poussée de cette adsorption à l'aide de potasse. La figure II.7 montre que les résultats obtenus avec une telle colonne (colonne 12) sont nettement meilleurs qu'avec la colonne 11 pour la même quantité de complexe injectée; le pic du chélate est beaucoup plus important et beaucoup plus symétrique.

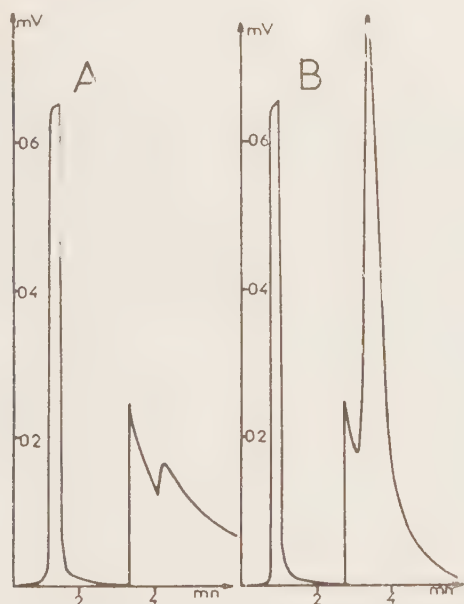


FIGURE II. 7 - Chromatogramme d'une solution benzénique de $\text{Ni(TFA)}_2, 2 \text{ DMF}$.

A : avec la colonne 11
B : avec la colonne 12

Nous avons vérifié d'autre part que la potasse ne détruit pas le complexe ce qui est aussi confirmé par la grandeur comparable des temps de rétention avec ou sans traitement du support.

Différents essais de température d'élution à partir de 80°C nous ont conduits à choisir une température de colonne de 100°C . De même, après plusieurs essais, nous avons fixé à 160°C la température de la chambre d'injection. Le tracé de la courbe de Van Deemter a mis en évidence un débit optimal de 36 cm^3 par mn.

- *Résumé des conditions expérimentales choisies pour l'analyse des complexes mixtes métal - TFAH - DMF* -

- prise d'essai de $2 \mu\text{l}$ de solution benzénique des chélates.
- colonne n° 12 (longueur 230 cm, chromosorb W 80-100 mesh, silanisé et traité à la potasse imprégné par 10% de graisse XE 60) avec un débit d'hélium de $36 \text{ cm}^3/\text{mn}$.

- Températures :

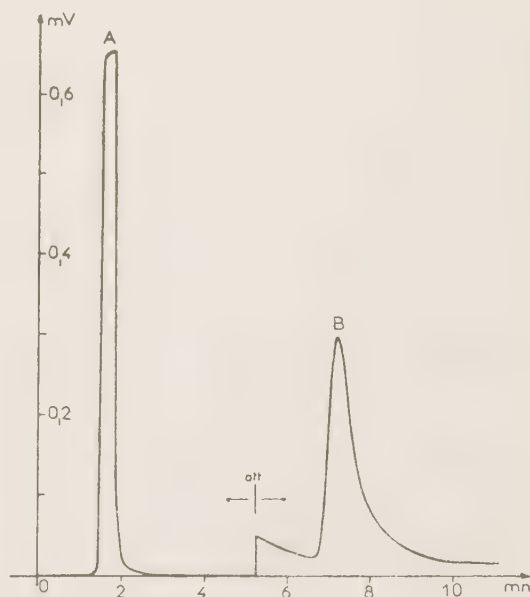
- de la chambre d'injection : 160°C
- de colonne : 100°C
- du détecteur à ionisation de flamme : 200°C.

Dans ces conditions, le complexe de nickel (II) a un temps de rétention de 7,3 mn, et celui du cobalt un temps de rétention de 7,2 mn. Les pics étant étalés sur environ 2 minutes, une séparation de ces 2 composés ne peut être réalisée dans nos conditions expérimentales.

L'aspect d'un chromatogramme est donné sur la figure II.8.

FIGURE II.8 - Chromatogramme d'une solution benzénique de $\text{Ni}(\text{TFA})_2 \cdot 2 \text{ DMF}$.

Colonne n° 12, avec conditions expérimentales choisies pour l'analyse.



II. 2. 4 - Etude quantitative.

Nous avons préparé des solutions benzéniques de concentration en complexe variant entre 0,2 et 10 g par litre.

Les valeurs présentées dans les tableaux ci-après sont les résultats de la moyenne de 3 essais successifs (la reproductibilité est très bonne).

Nous présentons sur les figures II.9, II.10 et II.11 les courbes représentant la variation de l'aire et de la hauteur des pics avec la concentration de la solution injectée exprimée en grammes/litres.

On remarque que ces courbes présentent l'aspect attendu des courbes d'étalonnage en chromatographie en phase gazeuse pour le cas des traces, avec une incurvation pour les plus faibles concentrations. La linéarité de la réponse est meilleure en considérant l'aire des pics pour le complexe de nickel et en considérant leur hauteur dans le cas de celui de cobalt.

TABLEAU II. 2 - Réponse du détecteur à ionisation de flamme à $\text{Ni}(\text{TFA})_2$, 2 DMF.

Concentration de la solution (g/l) Injection de 2 μl	Aire du pic (cm^2)	Hauteur du pic (cm)
0,216	0,1632	0,172
0,393	0,2921	0,344
0,617	0,6750	0,813
0,798	1,024	1,19
1,005	1,256	1,52
2,033	2,528	3,18
3,005	3,920	4,90
4,018	5,312	6,50
6,023	8,544	3,83
7,999	11,02	12,7
10,02	14,19	14,7

TABLEAU II. 3 - Réponse du détecteur à ionisation de flamme à $\text{Co}(\text{TFA})_2$, 2DMF.

Concentration de la solution (g/l) Injection de 2 μl	Aire du pic (cm^2)	Hauteur du pic (cm)
0,236	0,0854	0,08
0,408	0,2663	0,27
0,608	0,4208	0,49
0,801	0,6384	0,73
1,01	0,8160	0,90
2,02	2,288	2,6
3,02	3,584	4,4
4,02	4,968	6,0
6,97	9,610	10,8
10,0	15,14	16,7

FIGURE II. 9

Solutions benzéniques de $\text{Ni}(\text{TFA})_2 \cdot 2 \text{ DMF}$
 Courbe d'étalonnage Aire=f(concentration)

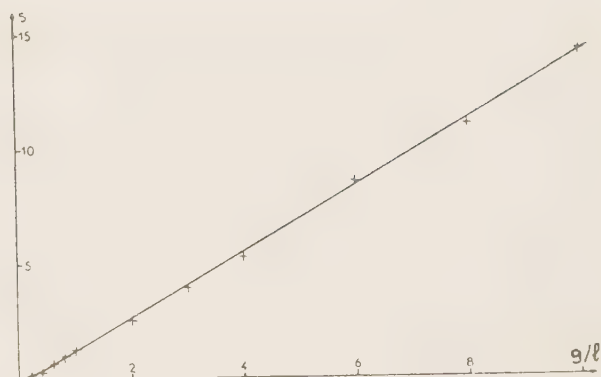


FIGURE II. 10

Solutions benzéniques de $\text{Co}(\text{TFA})_2 \cdot 2 \text{ DMF}$
 Courbe d'étalonnage Aire=f(concentration)



FIGURE II. 11

Solutions benzéniques de :

$\text{Ni}(\text{TFA})_2 \cdot 2 \text{ DMF}$ -----

$\text{Co}(\text{TFA})_2 \cdot 2 \text{ DMF}$ —————

Courbe d'étalonnage Hauteur=f(concentration)



II. 3 - CONCLUSION

Par chromatographie en phase gazeuse, il est possible de doser $\text{VO}(\text{TFA})_2$ et les complexes nickel (ou cobalt) - trifluoroacétylacétone - diméthylformamide en solution benzénique. La limite inférieure de dosage des chélates mixtes, de l'ordre de 0,4 μg de chélate pour une injection de 2 μl , est inférieure à celle obtenue pour le trifluoroacétylacétonate de vanadyle, 4 μg pour une injection de 4 μl (1g/l); la chromatographie en phase gazeuse isotherme est naturellement plus appropriée à une analyse quantitative que la chromatographie en phase gazeuse avec programmation de température.

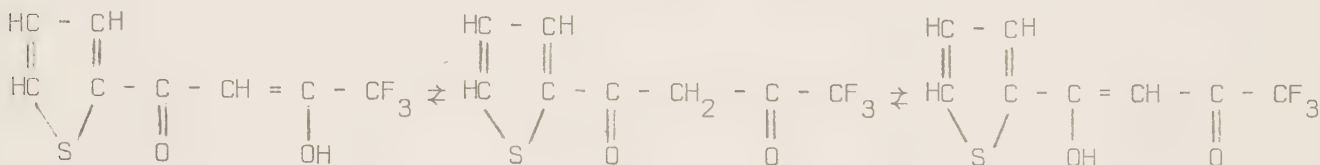
L'étude de ces trois chélates permet ainsi de compléter les résultats de SIEVERS (152) sur les complexes de métaux de la première série de transition.

C H A P I T R E I I I

*CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE DE CHELATES DE LA THENOYLTRIFLUOROACETONE
AVEC Be(II), Al(III), Sc(III), V(IV), Cr(III), Co(II), Ni(II) et Cu(II)*

III. 1 - LES CHELATES DE LA THENOYLTRIFLUOROACETONE.

La thénoyltrifluoroacétone (TTAH) se présente dans les conditions normales sous l'aspect d'un solide jaune paille, sensible à la lumière, de point de fusion compris entre 42,5 et 43,2°C, très légèrement soluble dans l'eau et miscible en toutes proportions à de nombreux solvants organiques. L'équilibre céto-énolique des β dicétones s'écrit :



A pH 8, les formes énolique et cétonique sont à peu près en quantité équivalente. Si le pH est supérieur à 8, la dicétone se décompose en donnant l'acide trifluoroacétique et l'acétylthiophène (13). Le pK de dissociation de la thénoyltrifluoroacétone, déterminé par plusieurs auteurs, peut actuellement être estimé à 6,23 (4), le groupement trifluorométhyle augmentant l'acidité de la forme énolique; par conséquent les propriétés extractantes sont encore importantes en milieu nettement plus acide que pour d'autres β dicétones. Les chélates métalliques obtenus avec la dicétone TTAH présentent des propriétés de stabilité thermique et de volatilité qui ne manquent pas d'intérêt; les travaux de BERG et coll. (173) sur ce groupe de composés montrent que les thénoyltrifluoroacétonates peuvent être avantageusement comparés aux acétylacétonates.

Nous nous sommes intéressés aux complexes de la thénoyltrifluoroacétone avec les cations Be(II), Al(III), ainsi qu'avec des cations de la première série de transition. Nous avons ainsi préparé et caractérisé de la manière décrite au chapitre I, les composés suivants :

Be(TTA)₂ : solide blanc; fusion à 171°C (travaux antérieurs (149) 169-170°C)

- Be(C ₈ H ₄ O ₂ F ₃ S) ₂	-	Calculé % :	C 42,58	H 1,79
		Trouvé % :	C 42,4	H 1,6

- Al(TTA)₃ : solide blanc rosé; fusion à 201°C (travaux antérieurs (149) 203-205°C)

- Al(C ₈ H ₄ O ₂ F ₃ S) ₃	-	Calculé % :	C 41,75	H 1,75	Al 3,94
		Trouvé % :	C 42,0	H 1,9	Al 3,7

- Sc(TTA)₃ : solide blanc rosé; fusion à 147°C

- Sc(C ₈ H ₄ O ₂ F ₃ S) ₃	-	Calculé % :	C 40,69	H 1,71
		Trouvé % :	C 40,8	H 1,9

- VO(TTA)₂ : solide brun, vert bronze en solution; sublimation à 152°C (début)

- VO(C₈H₄O₂F₃S)₂ - Calculé % : C 37,73 H 1,58
 Trouvé % : C 37,7 H 1,6

- Cr(TTA)₃ : solide vert brun; fusion à 126°C

- Cr(C₈H₄O₂F₃S)₃ - Calculé % : C 40,29 H 1,69
 Trouvé % : C 40,1 H 1,6

- Mn(TTA)₂, 2 H₂O : solide orangé; décomposition thermique

- Mn(C₈H₄O₂F₃S)₂, 2 H₂O :
 Calculé % : C 36,03 H 2,27 Mn 10,23
 Trouvé % : C 36,1 H 2,2 Mn 10,2

- Fe(TTA)₃ : solide rouge; fusion à 159°C (travaux antérieurs (149) 159-160°C)

- Fe(C₈H₄O₂F₃S)₃ - Calculé % : C 40,07 H 1,68 Fe 7,76
 Trouvé % : C 39,7 H 1,9 Fe 7,7

- Co(TTA)₂, 2 H₂O : solide orangé; sublimation à 169-170°C (début)

- Co(C₈H₄O₂F₃S)₂, 2 H₂O -
 Calculé % : C 35,77 H 2,25 Co 10,37
 Trouvé % : C 35,8 H 2,4 Co 10,7

- Ni(TTA)₂, 2 H₂O : solide vert clair; sublimation à 173°C (début)

- Ni(C₈H₄O₂F₃S)₂, 2 H₂O -
 Calculé % : C 35,78 H 2,25 Ni 10,93
 Trouvé % : C 36,1 H 2,4 Ni 10,5

- Cu(TTA)₂ : solide vert foncé; fusion à 243°C ; sublimation à 201°C (début)
 (travaux antérieurs (149) 242-243°C)

- Cu(C₈H₄O₂F₃S)₂ - Calculé % : C 37,99 H 1,59 Cu 12,50
 Trouvé % : C 38,1 H 1,7 Cu 13,5

La présence de molécules d'eau est confirmée par thermogravimétrie; les échantillons sont chauffés à la vitesse de 50°C/heure, et le chauffage est poursuivi après déshydratation. L'examen des courbes de déshydratation (figure III.1) et les analyses effectuées sur les résidus montrent d'une part que le complexe de nickel déshydraté est sensiblement moins volatil que celui de cobalt. Le chélate de manganèse se décomposant rapidement après sa déshydratation ainsi que le chélate de fer qui est thermiquement instable (286) ne seront pas étudiés en chromatographie en phase gazeuse.

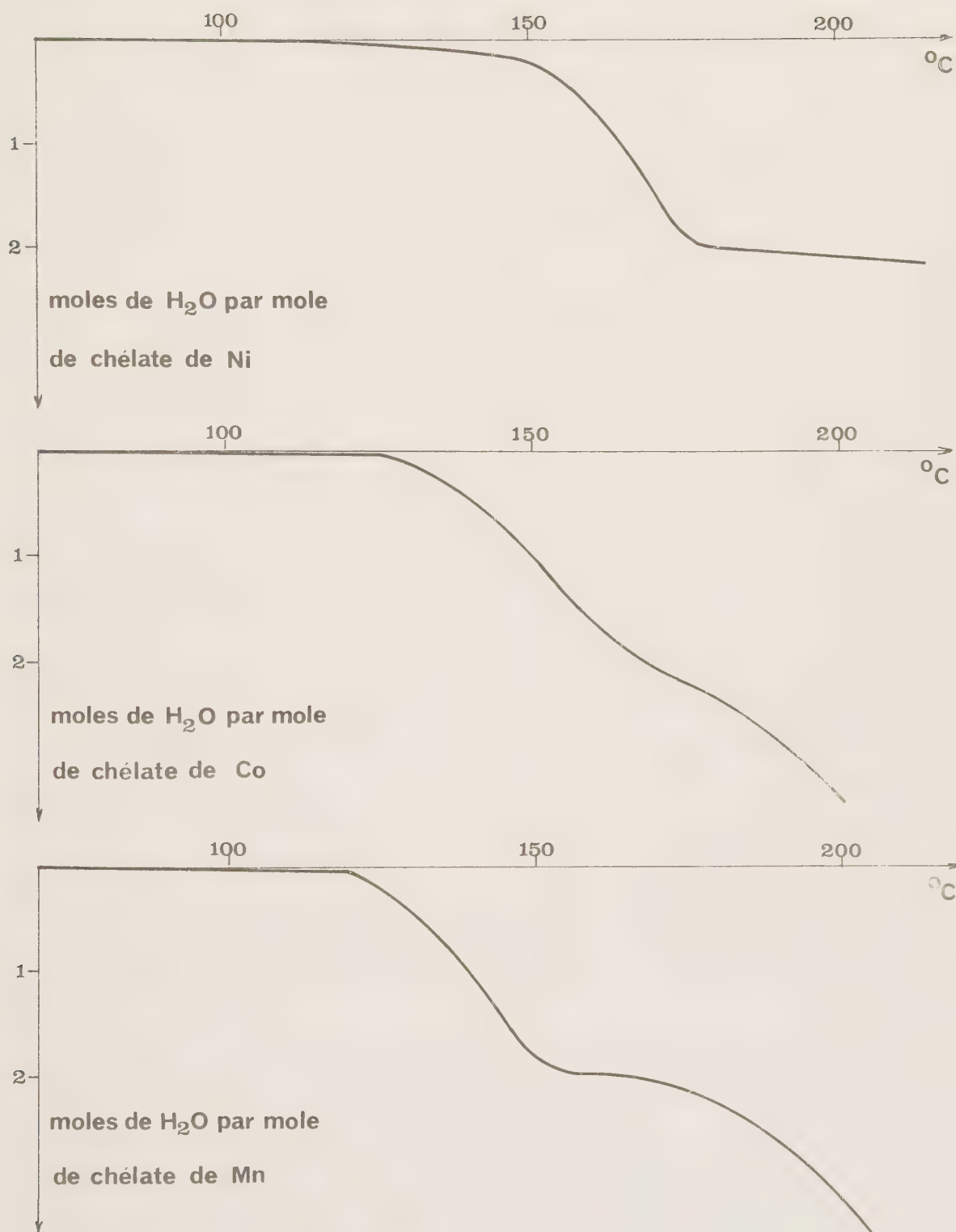


FIGURE III. 1 - Courbes de déshydratation des thénoyltrifluoroacétonates de Ni(II), Co(II) et Mn(II).

III. 2 - POSSIBILITES D'ELUTION DES THENOYLTRIFLUOROACETONATES.

III. 2. 1 - Choix des conditions expérimentales.

- Les colonnes -

Nous avons essayé les colonnes classiques n° 1,2,3,4,9,11,12,16 décrites au chapitre I, à des températures comprises entre 150 et 280°C. Les résultats ont tous été négatifs; les différents chélates injectés, même celui de béryllium, le plus volatil, sont retenus dans les colonnes et ne donnent aucun pic sur le chromatogramme.

Pour les chélates de TTAH nous avons retenu les colonnes du type lightly loaded. La comparaison des résultats obtenus avec les colonnes 13,14,15, qui ne diffèrent que par la nature de la phase stationnaire utilisée, montre que la phase liquide donnant la meilleure efficacité est l'huile silicone DC 710. Nous pensons que ce résultat est la conséquence de la présence de groupements phényle, accroissant la solubilité des chélates dans la phase stationnaire.

Différents essais sur des colonnes capillaires n'ont pas apporté de résultats satisfaisants : pics très élargis, peu dynamiques et reproductibilité faible.

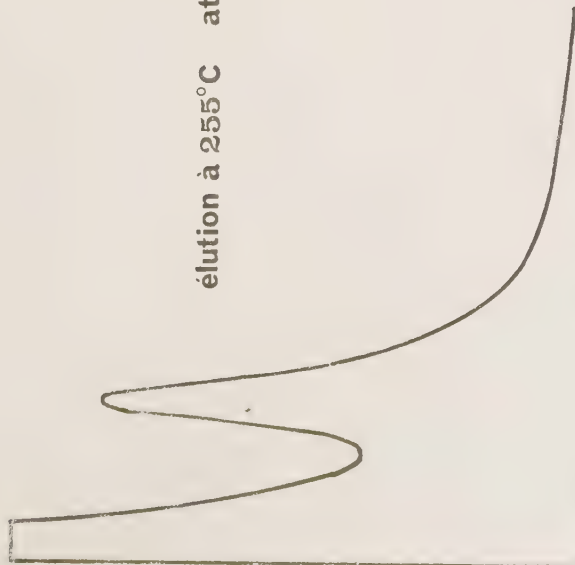
- La température d'élution -

Le domaine de température dans lequel l'élution des chélates peut être satisfaisante est à priori limité; en effet, au-dessous de 200°C, les pics sont très élargis et peu marqués alors qu'une température de l'ordre de 270°C apparaît comme une limite supérieure à ne pas dépasser si l'on tient compte de la stabilité thermique des composés à analyser.

Cependant, certains complexes comme par exemple celui de vanadyle ou de nickel, nécessitent une température relativement haute : ces chélates semblent en effet subir un "gel" partiel dans la colonne, mis en évidence de la façon suivante :

- la colonne utilisée est la colonne n° 10 avec un débit d'hélium de 65 ml/mn ; on injecte un volume de 0,6 µl d'une solution de $\text{VO}(\text{TTA})_2$ de concentration 10 g/l ; on enregistre d'abord l'élution isotherme du chélate pour différentes températures (de 10° en 10°C) entre 195 et 265°C; chaque fois, on enregistre ensuite la courbe de dégazage en élevant de 30°C la température du four. La figure III.2 montre par deux exemples à 205 et 255°C que les pics sont d'autant plus étroits que la température d'élution augmente, alors que l'on ne constate pas l'apparition de pics nouveaux, indices d'une décomposition; par contre, les courbes de dégazage montrent l'existence d'un pic dont l'importance diminue lorsque la température d'élution augmente, et qui disparaît complètement quand celle-ci atteint 250°C. Ce pic de dégazage est vraisemblablement dû à la fraction de chélate restée sur la colonne lors de l'élution, fraction qui ne s'élimine que par chauffage.

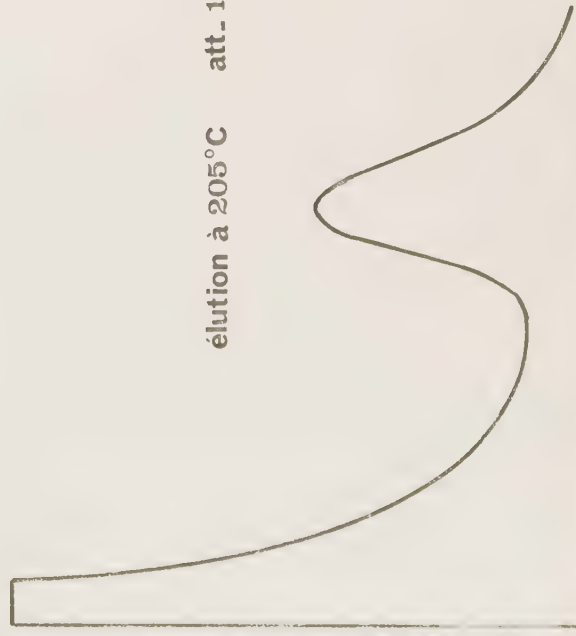
élution à 255°C att. $10^2 \times 8$



dégazage à 285°C att. $10^2 \times 8$



élution à 205°C att. $10^2 \times 2$



dégazage à 235°C att. $10^2 \times 2$



FIGURE III. 2 - Elution et dégazage de VORTEA

En conclusion, dans le but d'examiner l'élution des différents complexes préparés et de pouvoir dans un premier temps comparer leurs temps de rétention, nous avons choisi les conditions expérimentales suivantes (408):

- La colonne de verre pyrex à une longueur de 230 cm; elle est remplie de billes de verre calibrées entre 60 et 80 mesh, silanisées et imprégnées in situ par passage d'une solution d'huile DC 710 à 1% dans le chlorure de méthylène (colonne n° 14). La température d'élution est fixée à 257°C, l'injecteur étant maintenu à 270°C et le détecteur à ionisation de flamme porté à une température de 300°C. Le débit de gaz vecteur est fixé à 75 ml/mn : le débit optimum de Van Deemter déterminé dans ces conditions pour $\text{Cr}(\text{TTA})_3$ est de 60 ml/mn. Les chélates sont mis en solution dans le tétrachlorure de carbone, les complexes de Ni(II) et Co(II) présentant d'ailleurs une solubilité très faible.

III. 2. 2 - Caractérisation des composés élués.

L'utilisation de températures d'élution supérieures à 200°C pose un problème important : les chélates injectés peuvent éventuellement se décomposer sans que le chromatogramme le fasse nécessairement apparaître, en particulier si un produit de dégradation est détecté à la sortie de la colonne. Dans le cas qui nous intéresse deux remarques s'imposent cependant :

- L'examen du tube de verre placé dans l'injecteur ne révèle pas de dépôt consécutif à une décomposition éventuelle dans la chambre d'injection.

- Les composés détectés présentent des temps de rétention tous différents, alors que l'on pourrait s'attendre que les produits d'une éventuelle décomposition thermique de composés homologues soient identiques.

Nous avons cependant estimé nécessaire d'avoir une confirmation de l'identité des produits injectés et des produits élués piégés au sortir de la colonne (chapitre I). Les spectres d'absorption de l'infra-rouge ou de l'ultra-violet sont suffisamment caractéristiques des chélates et nous avons choisi le spectre U.V. dont le tracé requiert une quantité très faible de produit. Les longueurs d'onde auxquelles l'absorption est maximum pour chaque chélate préparé et pour l'agent chélatant lui-même sont rassemblées dans le tableau III.1. Les valeurs soulignées indiquent la longueur d'onde correspondant à la bande de plus forte intensité.

Nous présentons en annexe du mémoire, les différents spectres d'absorption dans l'ultra-violet obtenus.

TABLEAU III. 1 - Longueurs d'ondes des maxima d'absorption en U.V.

Produit	Solvant	Longueurs d'onde (nm)
HTTA	Hexane	316
Be(TTA) ₂	Hexane	273 <u>342</u>
Al(TTA) ₃	Hexane	276 <u>344</u>
Sc(TTA) ₃	Hexane	273 <u>341</u>
VO(TTA) ₂	Hexane	271 <u>349</u>
Cr(TTA) ₃	Hexane	280 <u>327</u>
Co(TTA) ₂	Ethanol	267 <u>341</u>
Ni(TTA) ₂	Ethanol	265 <u>344</u>
Cu(TTA) ₂	Hexane	277 <u>341</u>

III. 2. 3 - Résultats concernant les chélates simples et hydratés.

Dans les conditions précédemment décrites, tous les chélates injectés sont élués sans décomposition; les spectres des produits élués sont identiques à ceux des chélates injectés, sauf pour les complexes hydratés de nickel et de cobalt qui perdent leurs molécules d'eau : le spectre du produit élué est identique à celui du chélate anhydre préparé par nos soins.

Si l'on choisit alors comme temps de rétention de référence (10) celui du chélate d'aluminium, 2,36 mn, les différents composés se classent par temps de rétention croissant de la manière suivante :

Be(II) : 0,23 Cu(II) : 0,64 Al(III) : 1,0 Co(II) : 1,
 Ni(II) : 1,3 Sc(III) : 1,4 Cr(III) : 1,5 V(IV) : 1,1

Les pics obtenus en injectant les chélates dihydratés de nickel ou de cobalt sont dissymétriques et nous pensons que ceci est dû à la déshydratation non instantanée de ces composés. Comme ces chélates dihydratés sont d'autre part peu solubles dans les solvants organiques, nous avons pensé comme pour les chélates de la trifluoroacétylacétone, remplacer les molécules d'eau par un autre coordinat, pour améliorer à la fois l'analyse par chromatographie en phase gazeuse et la solubilité des complexes ainsi obtenus.

III. 2. 4 - Chélates mixtes Ni (ou Co) - thénoyltrifluoroacétone - diéthylamine.

Nous avons tout d'abord préparé le complexe mixte Co(TTA)₂, 2 Py, par dissolution du complexe hydraté dans la pyridine et recristallisation. Si la

solubilité est considérablement augmentée, les résultats négatifs obtenus en C.P.G. s'expliquent sans doute par la taille considérable du chélate. Nous avons tenté de synthétiser un complexe mixte métal-thénoyltrifluoroacétone-méthylamine, le composé obtenu, avec un très faible rendement, est instable dans les conditions usuelles.

Nous avons alors choisi de préparer un complexe mixte avec la diéthylamine, qui présente un encombrement relativement faible, et dans laquelle l'azote, plus donneur que dans le cas de la méthylamine, semblait à priori pouvoir former un complexe mixte plus stable. Les produits obtenus par recristallisation après dissolution des complexes hydratés dans la diéthylamine sont des solides de couleur respectivement vert cru et orangé rouge. L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

- $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{F}_3\text{S})_2, 2 \text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ -	Calculé % :	C 44,53	H 4,67	N 4,33
	Trouvé % :	C 44,6	H 4,6	N 4,6
- $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{F}_3\text{S})_2, 2 \text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ -	Calculé % :	C 44,52	H 4,67	N 4,33
	Trouvé % :	C 44,2	H 4,6	N 4,0

Les pics obtenus en chromatographie en phase gazeuse, dans les conditions vues plus haut, correspondent à des temps de rétention identiques à ceux obtenus par injection des complexes dihydratés correspondants, mais plus symétriques. Le spectre U.V. des produits élués est d'ailleurs identique à celui des composés anhydres préparés par nos soins. De plus, ces composés que nous noterons désormais $\text{M}(\text{TTA})_2 \cdot 2\text{D}$, où M représente le nickel ou le cobalt, sont très solubles dans des solvants comme le benzène ou le tétrachlorure de carbone.

III. 3 - POSSIBILITES ANALYTIQUES DE LA C.P.G. DES THENOYLTRIFLUOROACETONATES.

III. 3. 1 - Les dosages.

Nous avons étudié la réponse du détecteur à ionisation de flamme en fonction de la quantité injectée pour les chélates de $\text{Al}(\text{III})$, dont le comportement est comparable à celui de $\text{Be}(\text{II})$, de $\text{Cr}(\text{III})$, cation tripositif de la première série de transition, et de $\text{Co}(\text{II})$, cation bipoitif de la même série. Le choix du solvant est fondé sur la solubilité et les possibilités ultérieures d'extraction (benzène) ou la nature du détecteur utilisé (tétrachlorure de carbone : détecteur à ionisation de flamme; benzène : détecteur à capture d'électrons). Chaque injection représente un volume de 1 μl de solution; la colonne utilisée est identique à celle employée précédemment.

Pour une séparation correcte benzène- $\text{Al}(\text{TTA})_3$ sans élargissement trop important du pic du soluté, nous avons sélectionné le programme de température suivant :



Le temps de rétention du thénoltrifluoroacétate d'aluminium est alors de 7,30 mn.

Des séparations correctes tétrachlorure de carbone-chélate sont obtenues en élution isotherme, à 250°C pour $\text{Cr}(\text{TTA})_3$, (temps de rétention: 4,7 mn) et à 240°C pour $\text{Co}(\text{TTA})_2$ (temps de rétention: 1,2 mn).

Les courbes représentant la hauteur des pics et leur surface (moyennes de trois essais) en fonction de la masse de chélate injectée sont présentées sur les figures III.3 (aluminium), III.4 (chrome), III.5 (cobalt). Elles sont régulières, avec l'incurvation souvent constatée vers les basses concentrations.

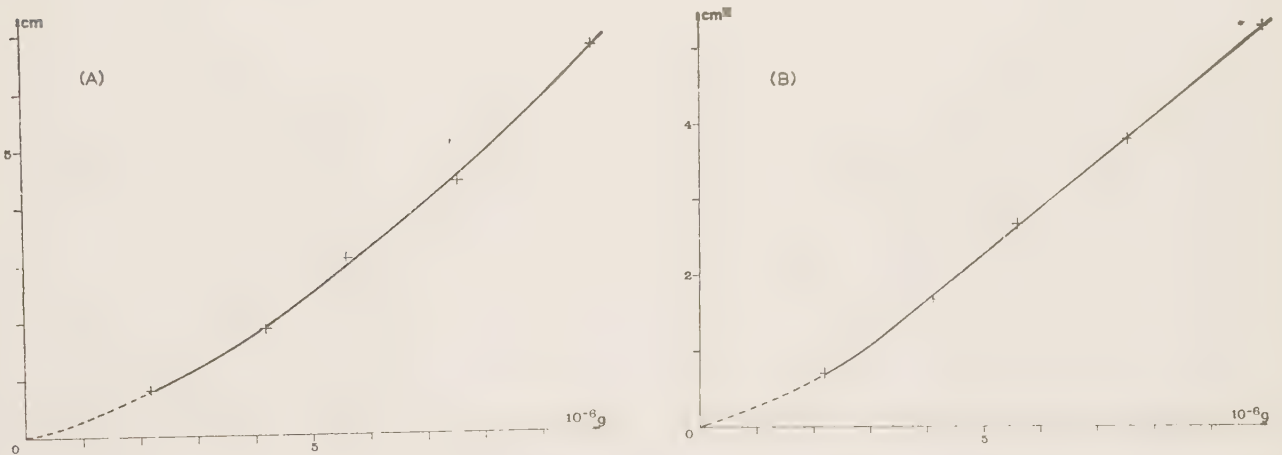


FIGURE III.3 - Hauteur et surface des pics en fonction de la masse de chélate d'aluminium injectée (fig. A et B, respectivement)

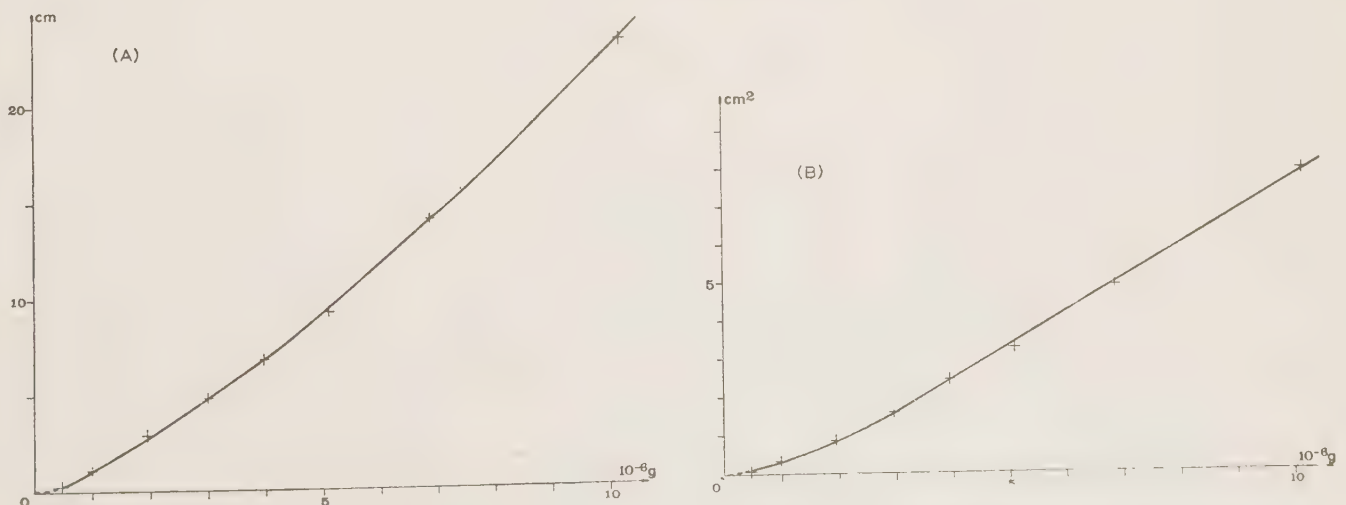


FIGURE III. 4 - Hauteur et surface des pics en fonction de la masse de chélate de chrome injectée (fig. A et B, respectivement).

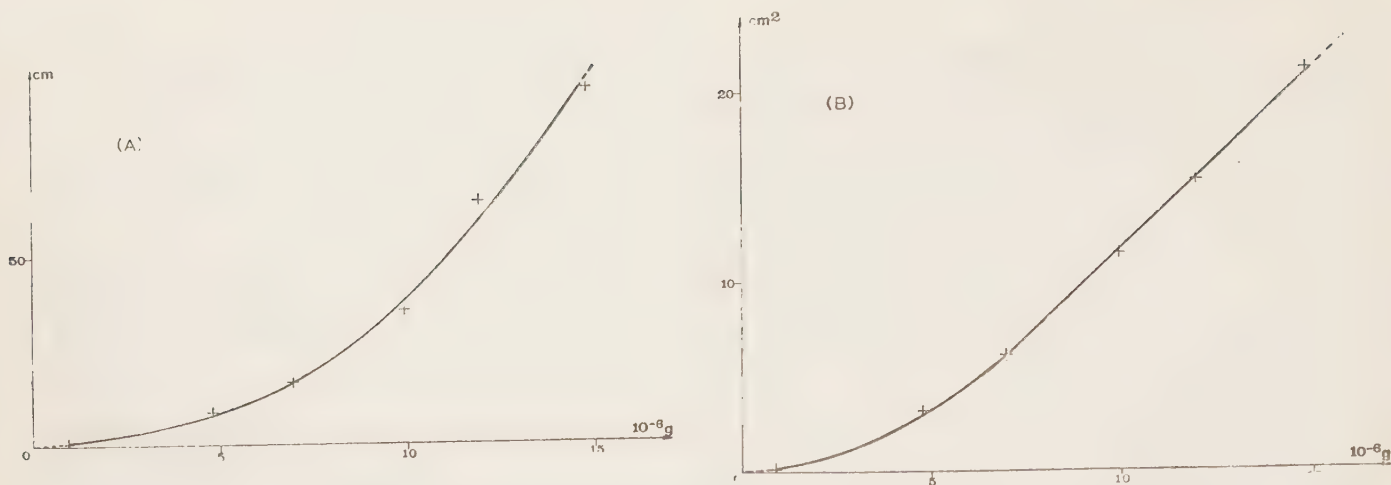


FIGURE III. 5 - Hauteur et surface des pics en fonction de la masse de chélate de cobalt injectée (fig. A et B, respectivement).

Les valeurs numériques correspondantes sont présentées dans les tableaux III.2, III. 3, III. 4.

TABLEAU III. 2 - Dosage de solutions benzéniques de $Al(TTA)_3$

: Masse de chélate : injectée (μg)	: Hauteur du pic : (cm)	: Surface sous le pic : (mm^2)
: 2,18	: 0,8	: 70
: 5,12	: 1,9	: 169
: 5,60	: 3,1	: 269
: 7,55	: 4,5	: 380
: 9,44	: 6,7	: 530

TABLEAU III. 3 - Dosage de solutions de $Cr(TTA)_3$ dans CCl_4

: Masse de chélate : injectée (μg)	: Hauteur de pic : (cm)	: Surface sous le pic : (mm^2)
: 0,48	: 0,3	: 8
: 1,01	: 1,1	: 33
: 1,96	: 2,9	: 87
: 2,95	: 4,8	: 159
: 3,97	: 6,8	: 244
: 5,10	: 9,3	: 322
: 6,88	: 14,1	: 469
: 10,2	: 23,4	: 790

TABLEAU III. 4 - Dosage de solutions de $\text{Co}(\text{TTA})_2$, 2D dans CCl_4

Masse de chélate injectée (μg)	Hauteur de pic (cm)	Surface sous le pic (mm^2)
0,948	0,5	14
4,78	8,5	322
6,95	16,4	614
9,92	35,2	1140
11,9	64,0	1520
14,8	93,6	1096

La limite de dosage avec le détecteur à ionisation de flamme se situe aux environs de 1g de chélate par litre de solution organique, ce qui permet d'envisager le dosage d'un cation métallique en solution aqueuse à une concentration de l'ordre de 10^{-3}M , par extraction liquide-liquide suivie de la C.P.G. de la phase organique.

Nous illustrons par l'exemple qui suit le gain très important en sensibilité que l'on peut attendre en utilisant un détecteur à capture d'électrons, avec lequel nous avons pu faire quelques essais (voir chapitre I). Les échantillons sont des solutions de $\text{Be}(\text{TTA})_2$ dans le benzène, injectées (1 μl) dans la colonne n° 8, maintenue à une température de 200°C . Le débit de gaz vecteur (azote U) est de 250 cc/mn, bien supérieur au débit optimum de Van Deemter. La limite de détection (signal/bruit = 2) se situe aux environs de 0,01 ppm de chélate, alors que le dosage de 0,1 ppm est encore aisément réalisable (signal/bruit > 10), comme le montre la figure III.6, avec une reproductibilité satisfaisante.

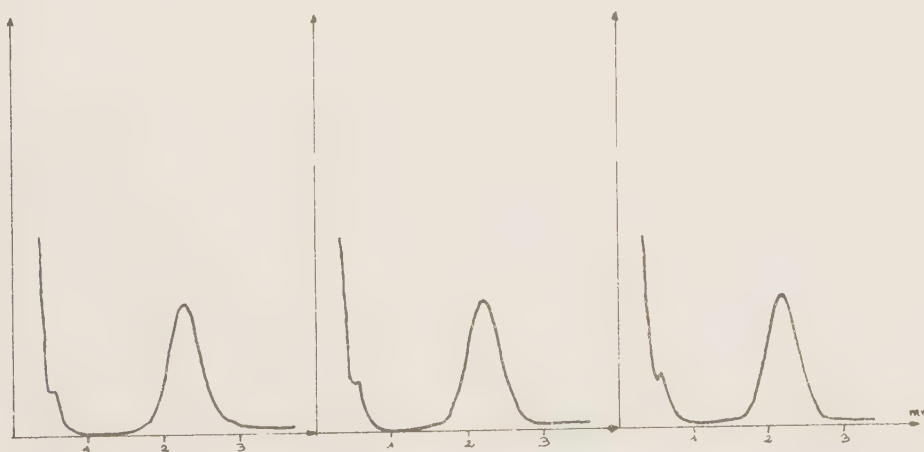


FIGURE III. 6 - Dosage de 0,1 ppm de $\text{Be}(\text{TTA})_2$ dans le benzène, par utilisation d'un détecteur à capture d'électrons (3 essais consécutifs).

Cette détermination d'une quantité de chélate de 10^{-13} gramme est comparable avec les résultats cités par SIEVERS pour le dosage de béryllium sous forme de trifluoroacétylacétonate, et illustre bien les possibilités de la méthode.

III. 3. 2 - Les séparations de chélates.

- Possibilités de séparation des complexes -

Séparation $\text{Cr}(\text{TTA})_3$ - $\text{Al}(\text{TTA})_3$ - $\text{Be}(\text{TTA})_2$ et $\text{Cr}(\text{TTA})_2$ - $\text{Co}(\text{TTA})_2$. La séparation du complexe de chrome(III) d'autres complexes nous intéresse non seulement pour des raisons analytiques, mais aussi à titre de comparaison avec des travaux antérieurs effectués sur d'autres β dicétones, les chélates de Cr(III) étant parmi les plus étudiés. Les trois composés de Cr(III), Al(III) et Be(II) peuvent être séparés de manière très satisfaisante sur la colonne utilisée pour les dosages, à la température de 230°C avec un débit de gaz vecteur de 120 ml/mn. La figure III.7 montre les pics des complexes de Be(II) (A), Al(III) (B), et Cr(III) (C). Dans les mêmes conditions, mais à 240°C , on sépare, comme le montre la figure III.8 le chélate de cobalt (pic A) de celui du chrome (pic B). Ces séparations sont susceptibles de conduire à des applications quantitatives.



FIGURE III. 7 - Séparation des chélates de béryllium (A), aluminium (B) et chrome (C).

FIGURE III. 8 - Séparation des chélates de cobalt (A) et chrome (B).

Séparation des complexes de nickel et de cobalt. Cette séparation pose un problème délicat car la température d'élution du complexe de nickel doit être suffisamment élevée, et dans ces conditions les deux composés ne sont pas séparés. Deux possibilités ont été envisagées pour pallier cet inconvénient.

Différents essais de programmation de température ont conduit à une séparation relativement bonne. La figure III.9 A présente le chromatogramme obtenu avec le programme suivant :

$230^{\circ}\text{C} \xrightarrow{3-5 \text{ mn}} 265^{\circ}\text{C} \longrightarrow 265^{\circ}\text{C}$
injection fin

Cependant l'élution du chélate de nickel est perturbée par les faibles températures du début de l'élution, et la séparation ne peut avoir à notre avis qu'un intérêt qualitatif.

D'autres essais de séparation ont été effectués en isotherme, à l'aide d'une colonne de mêmes caractéristiques, mais d'une longueur de 4 m. A 260°C , les pics A (cobalt) et B (nickel) sont partiellement séparés et une colonne plus longue pourra permettre une application quantitative (figure III.9 B).

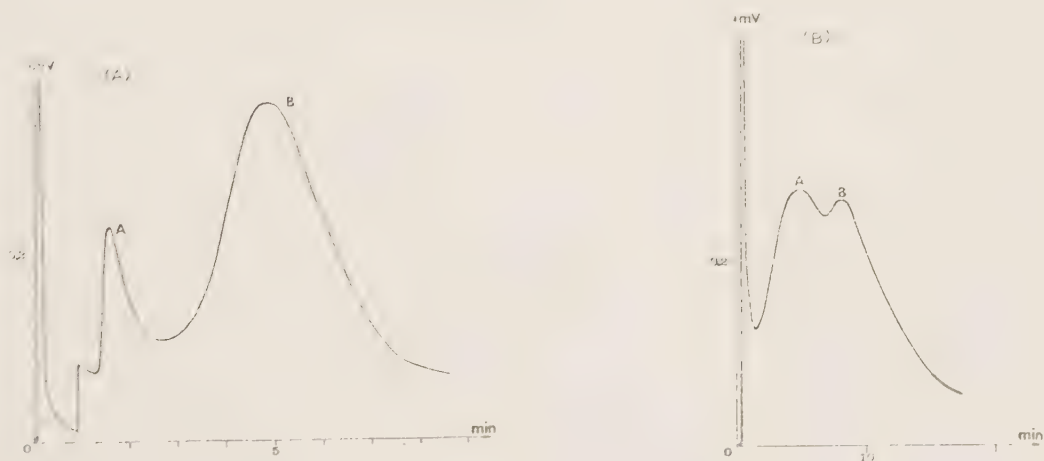


FIGURE III. 9 - Séparation des chélates de cobalt (pic A) et de nickel (pic B).

(A) : Programmation de température.

(B) : isotherme; colonne de 4 m de longueur.

Séparation $Be(TTA)_2-Al(TTA)_3-Sc(TTA)_3$. La séparation, intéressante par l'analogie reconnue de ces cations, est effectuée à 245°C sur la colonne de 2,3 m de longueur. Sur le chromatogramme (figure III.10), nous voyons les pics des complexes de Be (A), Al (B) et Sc(C).



FIGURE III. 10 - Séparation des chélates de :
béryllium (A),
aluminium (B),
scandium (C),

III. 4 - CONCLUSION

Les chélates métalliques de la thénoyltrifluoroacétone avec le Be(II), Al(III), Sc(III), V(IV), Cr(III), Co(II), Ni(II) et Cu(II) sont susceptibles d'être séparés et dosés par chromatographie en phase gazeuse. A notre connaissance, seuls deux auteurs ont publié quelques résultats sur ce sujet : TSURUMATSU (190) en 1966 a étudié l'élution de $Al(TTA)_3$ avec une colonne classique (4 m de longueur, taux d'imprégnation du support : 20%); les grandes quantités injectées (minimum 10 μ l d'une solution benzénique concentrée à 20g/l) semblent mettre en évidence la rétention irréversible d'une importante quantité de produit sur des colonnes de ce type. Plus récemment, nous avons pris connaissance de la thèse de BUTTS (286) concernant les chélates de plusieurs β dicétones et dans laquelle il aborde les possibilités d'élution de quelques chélates de la thénoyltrifluoroacétone avec les cations Al(III), Ga(III), Cr(III), Fe(III), Co(II).

L'obtention avec le nickel et le cobalt de complexes mixtes dosables par chromatographie en phase gazeuse laisse entrevoir la possibilité de coupler cette méthode aux méthodes de dosage.

C H A P I T R E I V

*EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES CATIONS NICKEL(II) ET COBALT(II)
PAR LA THENCYLTRIFLUOROACETONE ET LA DIETHYLAMINE
ET CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE*

Les propriétés extractantes de la thénoyltrifluoroacétone (HTTA) furent relevées pour la première fois par CALVIN et REID (4). Bien que cet agent chélatant puisse extraire de nombreux métaux, il a été essentiellement utilisé pour l'extraction des actinides. Nous avons rassemblé dans le tableau IV.1 l'ensemble des références bibliographiques concernant l'extraction des divers cations métalliques. La thénoyltrifluoroacétone forme des chélates de type $M(TTA)_N$ seuls le strontium (II) (93) et l'uranium (IV) forment des complexes de type $M(TTA)_N(HTTA)$, à des concentrations élevées en agent chélatant (66). L'extraction des cations cobalt et nickel pose un problème par suite de la formation des composés dihydratés très peu solubles dans les solvants organiques. Un moyen de contourner cet obstacle est de préparer des complexes mixtes, et nous avons montré dans le chapitre précédent que les complexes mixtes obtenus avec la diéthylamine sont à la fois solubles dans les solvants organiques usuels et susceptibles d'être dosés en chromatographie en phase gazeuse, comme les chélates anhydres d'autres cations.

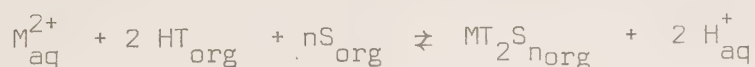
Dans ce chapitre, nous présentons les résultats concernant le dosage de nickel et de cobalt en solution aqueuse, par extraction en solution benzénique des chélates mixtes métal-thénoyltrifluoroacétone-diéthylamine, et chromatographie en phase gazeuse de cette solution. Ceci nous a amenés à déterminer l'identité des espèces extraites, les diverses constantes de réactions hétérogènes et à étudier le rendement de l'extraction en fonction du pH.

IV. 1 - EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES COMPLEXES MIXTES.

IV. 1. 1 - Considérations générales.

Les symboles HT et S désignent respectivement la thénoyltrifluoroacétone et la diéthylamine, et les indices "org" et "aq" indiquent le milieu dans lequel une espèce est considérée.

L'équilibre de la réaction peut être représenté par le schéma :



auquel on peut faire correspondre la constante de réaction hétérogène :

$$E_{MT_2S_n}^{acide} = \frac{(MT_2S_n)_{org} (H^+)_{aq}^2}{(M^{2+})_{aq} (HT)_{org}^2 (S)_{org}^n} \quad (I)$$

Le symbole E^{acide} est utilisé pour indiquer que la concentration en H^+ intervient dans la constante d'extraction. Nous avons naturellement supposé que n'existent en milieu organique que des espèces électriquement neutres. Si l'on remarque que la concentration analytique $(HT)_a$ peut s'écrire :

				Al⁺ 6 52 121 350 435			
Co 65 73 95 96 98 143 168 173 233 260 338 350 358 324 383 394 426	Ni 99 144 188 230 423 426	Cu 6 51 122 132 137 144 162 168 224 230 252 310 314 337 350 364 392 393 394 396 399 421 426	Zn 122 132 137 144 168 173 206 208 269 272 314 324 361 388 390 394 395 429	Ga 121 300 386 435	Ge		
Rh 164 227	Pd 138 230 325	Ag 230	Cd 100 230 350 388	In 26 53 73 121 143 173 258 262 304 317 350 387 388 435	Sn 135	Sb	
Ir 3 267	Pt 138	Au 253	Hg 323	Tl 7 97 131 217 353 354 355 388	Pb 230	Bi 7 363	Po 7 235

Actinides

5 7 8 10 11 15 16 17 19 20 21 24 27 29 30 31 36 37 39 43
45 46 47 59 64 66 67 70 71 72 73 77 78 79 88 89 90 91 95
96 121 129 130 142 145 146 147 161 169 173 174 175 176 180
181 182 183 184 185 202 205 209 211 212 213 214 218 220
222 223 224 232 234 254 257 258 263 268 270 291 292 298
305 306 308 312 342 344 345 348 357 359 366 367 381 391
398 405 406 425 427 432 433 434

$$(HT)_a = 2(MT_{2n}S_n)_{org} + (HT)_{org} + (HT)_{aq} + (T^-)_{aq}$$

et que :

$$\log \frac{(HT)_{org}}{(HT)_{aq}} = 1,6 \text{ (9)} \text{ et } \log \frac{(HT)_{aq}}{(H^+)_{aq} (T^-)_{aq}} = 6,23 \text{ (4)}$$

On voit qu'en se plaçant en milieu suffisamment acide et si $(MT_{2n}S_n)_{org} \ll (HT)_a$, ce qui pour nous sera toujours le cas, on peut écrire avec une bonne approximation :

$$(HT)_{org} = (HT)_a$$

Le partage de la diéthylamine entre les deux phases s'exprime par :

$$P_S = \frac{(S)_{org}}{(S)_{aq}} \text{ et } (S)_{org} = \alpha (S)_a \text{ avec } \alpha = \frac{P_S}{1+P_S}$$

Dans ces conditions, si l'on considère le coefficient de distribution du métal:

$$D_M = \frac{(M)_{org}}{(M)_{aq}} = \frac{P_M}{100-P_M} \text{ où } P_M \text{ représente le pourcentage de métal extrait,}$$

La relation (I) peut alors s'écrire :

$$\log D_M = \log E_{MT_{2n}S_n}^{acide} + 2 \text{ pH} + 2 \log (HT)_a + n \log \dots_a \quad \text{(II)}$$

Donc, si le pH est fixé, en gardant constante la concentration analytique d'un des deux agents complexants, le logarithme de D_M doit varier linéairement avec le logarithme de la concentration analytique de l'autre espèce complexante; on pourra ainsi déterminer la nature des espèces extraites, suivant la valeur de la pente des droites ainsi obtenues.

Si l'on fait varier les concentrations des deux espèces, le logarithme de D_M doit être aussi une fonction linéaire de $2 \log (HT)_a + n \log (S)_a$, et l'extrapolation à l'origine permettra de connaître la valeur de $\log E_{MT_{2n}S_n}^{acide}$.

Dans les conditions expérimentales décrites au chapitre I nous avons obtenu les résultats suivants.

IV. 1. 2 - Résultats.

- Nature des espèces extraites -

La concentration analytique du métal est égale à $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. La figure IV.1 représente les variations de $\log D_M$ en fonction de $\log (HT)_a$ (variant entre 10^{-2} et $2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$) pour les deux cations métalliques. La concentration analytique en diéthylamine reste fixée à 10^{-2} M ; $9,71 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ pour le cobalt et $9,67 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ pour le nickel. La pente de chaque droite est bien égale à 2, ce qui vérifie le nombre 2 de molécules de thénoltrifluoroacétone par cation et montre que l'utilisation d'un tampon acétique n'amène pas de réaction parasite.

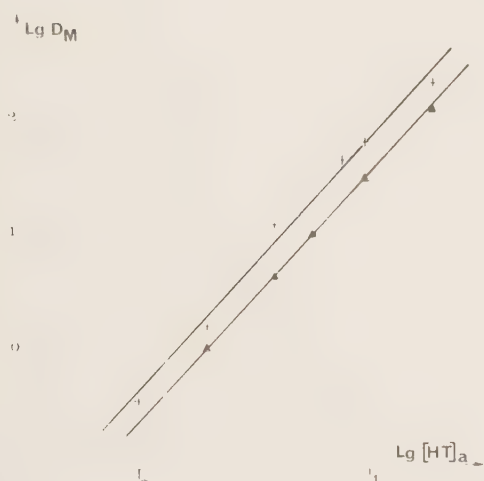


FIGURE IV. 1 - Variations de $\log D_M$
en fonction de $\log (HT)_a$
(+) cobalt.
(▲) nickel.

La composition moyenne des espèces extraites peut s'écrire $MT_2S_{\bar{n}}$, avec

$$\bar{n} = \frac{\sum n(MT_2S_n)_{org}}{\sum (MT_2S_n)_{org}}$$

Les figures IV.2 et IV.3 représentent les variations, pour chaque cation, des logarithmes de D_M en fonction de la concentration analytique en diéthylamine, pour plusieurs concentrations fixées en thénoltrifluoroacétone : $1,60 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $6,30 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $4,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Les courbes présentent toutes la même allure : une demi droite de pente 2 ($\bar{n} = 2$) limitée vers les concentrations les plus basses par une horizontale ($\bar{n} = 0$). Au-dessus d'un certain domaine de concentration en diéthylamine ($8 \cdot 10^{-3}$ pour Co, $9 \cdot 10^{-3}$ pour Ni soit un rapport diéthylamine/cation peu différent de 4), il n'existe donc qu'une espèce extraite : MT_2S_2 . On peut supposer d'autre part qu'au dessous de ce seuil de concentration, la diéthylamine n'intervient plus dans la réaction : la valeur constante D_M^0 de D_M correspond alors à la réaction :

$(M^{2+})_{aq} + 2(HT)_{org} \rightleftharpoons (MT_2)_{org} + 2(H^+)_{aq}$ et permet la détermination

de la constante d'extraction :

$$E_{MT_2}^{acide} = \frac{(MT_2)_{org}}{(M^{2+})_{aq}} \frac{(H^+)_{aq}^2}{(HT)_{org}^2} = D_M^o \frac{(H^+)_{aq}^2}{(HT)_{org}^2}$$

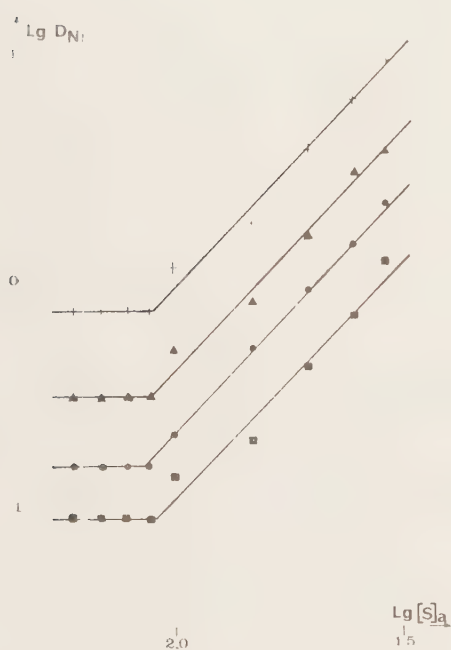


FIGURE IV. 2 - Variations de $\log D_{Ni}$ en fonction de $\log (S)_a$ $(HT)_a = 1,6 \cdot 10^{-2}$ (+) ; $1,00 \cdot 10^{-2}$ (▲) ; $6,30 \cdot 10^{-3}$ (●) ; $4,00 \cdot 10^{-3}$ (■).

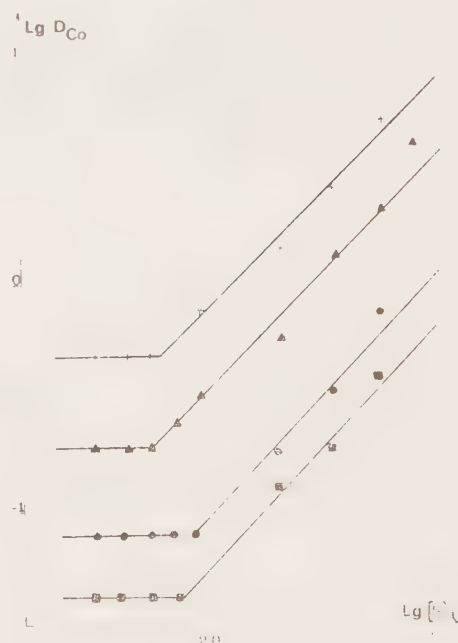


FIGURE IV. 3 - Variations de $\log D_{Co}$ en fonction de $\log (S)_a$ $(HT)_a = 1,6 \cdot 10^{-2}$ (+) ; $1,00 \cdot 10^{-2}$ (▲) ; $6,70 \cdot 10^{-3}$ (●) ; $4,00 \cdot 10^{-3}$ (■).

- Détermination de $E_{MT_2}^{acide}$.

Pour chaque valeur fixe de $(HT)_a$, on note la valeur de D_M^o correspondante et on trace la courbe $\log D_M^o = f(\log (HT)_a)$. La fonction (figure IV.4) est effectivement linéaire, et la pente de 2 est en accord avec le schéma réactionnel.

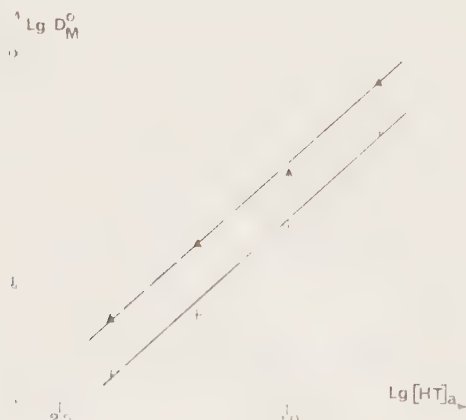


FIGURE IV. 4 - Variations de $\log D_M^o$ en fonction de $\log (HT)_a$.
(+) cobalt.
(▲) nickel.

Les différentes valeurs de D_M^0 correspondant aux valeurs de $(HT)_a$ vues plus haut conduisent aux résultats :

$$\log E_{CoT_2}^{acide} = -6,9 \quad ; \quad \log E_{NiT_2}^{acide} = -6,6$$

POSKANZER et FOREMAN dans une mise au point (73) rapportent pour $E_{CoT_2}^{acide}$ la valeur de -6,6 dans des conditions non précisées. La valeur de -6,6 pour la constante du complexe du nickel a également été trouvée par KAWAMOTO et coll. (338) qui ont étudié les complexes mixtes avec la thénoyltrifluoroacétone et des bases pyridiniques dans des conditions identiques aux nôtres.

- Détermination de $E_{MT_2S_2}^{acide}$.

Au dessus du seuil minimum de concentration, en diéthylamine la relation II peut s'écrire :

$$\log D_M = A + 2(\log (HT)_a + \log (S)_a)$$

avec :

$$A = \log E_{MT_2S_2}^{acide} + 2 \text{ pH} + 2 \log \alpha = \log E_{MT_2S_2}^{acide} + 9,42$$

Les figures IV.5 et IV.6 représentent pour chaque métal les variations de $\log D_M$ en fonction de $\log (HT)_a + \log (S)_a$. La pente des droites obtenues, déterminée par la méthode des moindres carrés est égale à 2. La valeur de l'ordonnée à l'origine permet d'évaluer A et par suite :

$$\log E_{CoT_2S_2}^{acide} = -1,5 \quad ; \quad \log E_{NiT_2S_2}^{acide} = -2,4$$

- Constantes de formation $K_{MT_2S_2}^{MT_2}$.

Cette constante se rapporte à l'équilibre $MT_{2org} + 2 S_{org} \rightleftharpoons MT_2S_{2org}$ et est définie par :

$$\log K_{MT_2S_2}^{MT_2} = \log \frac{(MT_2S_2)_{org}}{(MT_2)_{org} (S)_{org}^2}$$

Les résultats précédents nous conduisent à : $\log K_{MT_2S_2}^{MT_2} = \log \frac{E_{MT_2S_2}^{acide}}{E_{MT_2}^{acide}}$

soit :

$$\log K_{\text{CoT}_2\text{S}_2}^{\text{CoT}_2} = 5,4 \quad ; \quad \log K_{\text{NiT}_2\text{S}_2}^{\text{NiT}_2} = 4,2$$

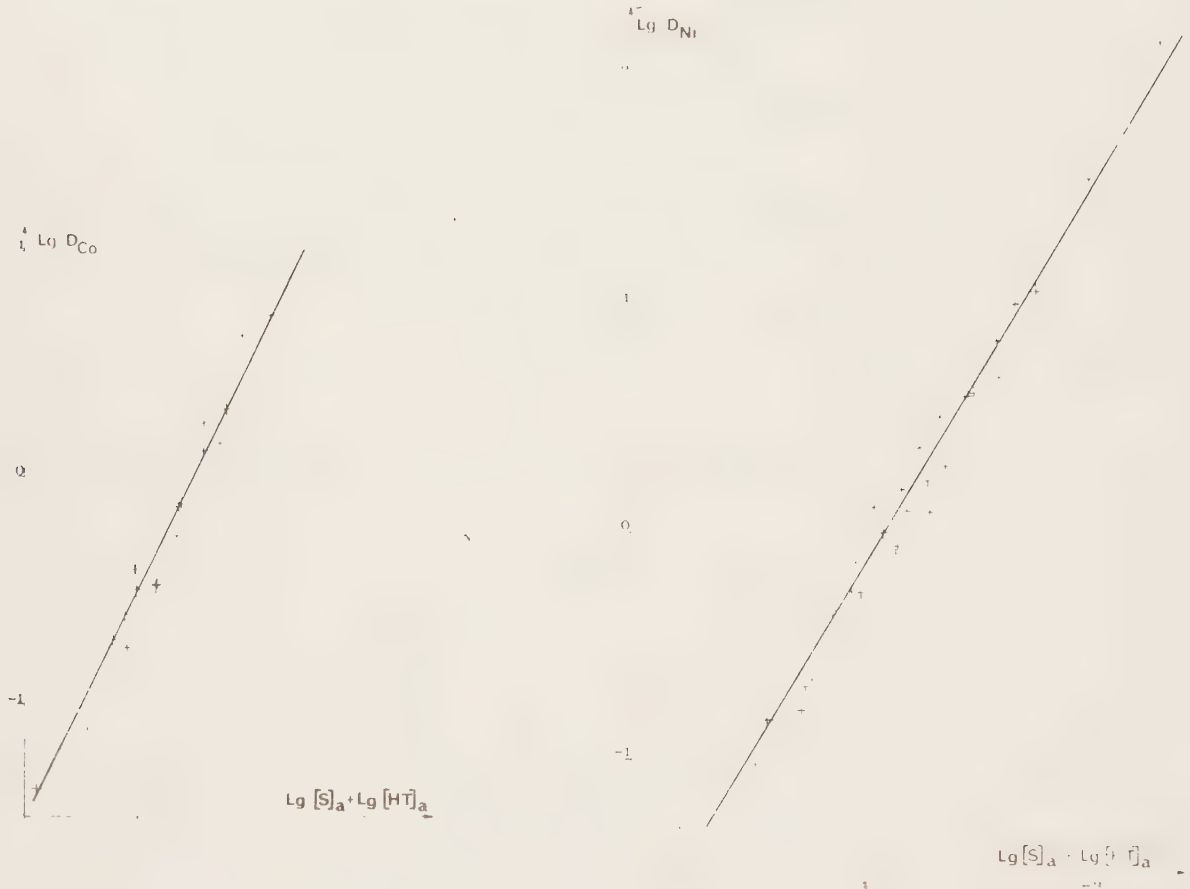


FIGURE IV. 5 - Variations de $\log D_{\text{Co}}$ en fonction de $\log [HT]_a + \log [S]_a$.

FIGURE IV. 6 - Variations de $\log D_{\text{Ni}}$ en fonction de $\log [HT]_a + \log [S]_a$.

- Etude en fonction du pH -

Les différentes concentrations analytiques ont été fixées à : $2,05 \cdot 10^{-3} \text{M}$ pour le cobalt, $2,02 \cdot 10^{-3} \text{M}$ pour le nickel, $4,00 \cdot 10^{-2} \text{M}$ pour la thénoltrifluoro acétone, et $4,00 \cdot 10^{-2} \text{M}$ pour la diéthylamine.

pH 1/2 étant le pH pour lequel le pourcentage d'extraction est égal à 50, la relation (II) s'écrit, avec $\Delta \text{pH} = \text{pH} - \text{pH } 1/2$:

$$2 \Delta \text{pH} = \log \frac{100 - P_M}{P_M}$$

c'est à dire : $P_M = 50 (1 - \tanh 2,303 \Delta \text{pH})$.

La courbe représentant les variations du pourcentage d'extraction P_M en fonction du pH d'extraction doit donc être une sigmoïde. La figure IV. 7 montre

les résultats obtenus pour le nickel et le cobalt, dans le domaine $2 \rightarrow 5$ du pH. Les courbes sont très régulières et montrent que l'extraction est quantitative au dessus de $\text{pH} = 5$. Les valeurs de $\text{pH } 1/2$ sont de 3,8 pour l'extraction du cobalt et 4,2 pour celle du nickel.



FIGURE IV. 7 - Variations de P_M en fonction du pH.
(+) cobalt.
(Δ) nickel.

IV. 1. 3 - Discussion.

Pour un rapport : concentration analytique en diéthylamine/concentration analytique en cation supérieur à 4, on n'extraît que l'espèce MT_2S_2 , résultat très intéressant si l'on veut effectuer une analyse d'une solution aqueuse de cobalt et de nickel par extraction liquide-liquide ($\text{pH} \sim 5$) et C.P.G. de la phase organique.

Les valeurs des constantes d'équilibre aussi bien que celles des $\text{pH } 1/2$ montrent que le complexe mixte nickel-thénoyltrifluoroacétone-diéthylamine est un peu moins stable que celui de cobalt. L'ordre de stabilité est le même pour les chélates mixtes obtenus avec la même β dicétone et des bases pyridiniques (237,341). La comparaison des valeurs numériques des constantes $K_{\text{MT}_2\text{S}_2}$ (tableau IV.2) montre que les complexes mixtes obtenus avec la diéthylamine sont beaucoup moins stables que ceux obtenus avec des bases pyridiniques; bien que le caractère basique de la diéthylamine soit plus prononcé, d'autres facteurs plus favorables doivent intervenir, tels le caractère aromatique des bases pyridiniques et leur structure plane.

IV. 2 - CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.

Lorsque la solution organique des complexes mixtes est obtenue par extraction liquide-liquide, et analysée par chromatographie en phase gazeuse, il est possible que la traînée de la thénoyltrifluoroacétone ou de la diéthylamine présentes en excès perturbe l'exploitation du chromatogramme.

Différents essais ont été effectués, à la température de 260°C , avec des colonnes n° 18 et 19.

TABLEAU IV. 2 - Valeurs de $K_{MT_2S_2}^{MT_2}$: complexes métal-HTTA-coordinat bases pyridiniques et la diéthylamine.

	Cobalt (dans cyclohexane)	Réf	Nickel (dans benzène)	Réf
Pyridine	10,09	237	8,2	341
α picoline	8,05	237	9,4	341
β picoline	10,24	237	9,2	341
γ picoline	10,59	237	10,4	341
Diéthylamine	5,4 (dans benzène)	notre travail	4,2	notre travail

Nous avons au départ des solutions aqueuses contenant l'une des cations ou les deux, le pH étant fixé à 5,1. La phase organique était le benzène, contenant en concentration égale la thénoyltrifluoroacétone et la diéthylamine; le rapport de la concentration de chaque agent chélatant à la concentration du métal était de 20. Nous présentons à titre d'exemple sur la figure IV.8 deux chromatogrammes obtenus en injectant :

- 1 μ l de la phase organique recueillie après extraction de cobalt seul (concentration initiale : $2,00 \cdot 10^{-3} M$) (colonne A).
- 2 μ l de la phase organique recueillie après extraction d'un mélange nickel et cobalt présents tous deux à la concentration initiale de $2,00 \cdot 10^{-3} M$ (colonne B).

On observe qu'il n'y a pas de trainée gênante, les résultats antérieurs obtenus en C.P.G. peuvent donc être retrouvés ici pour l'analyse d'une solution aqueuse.



FIGURE IV. 8 - C.P.G. d'une solution benzénique après extraction : (a) de cobalt en solution aqueuse, (b) de cobalt et de nickel en solution aqueuse.

En résumé, il est possible d'analyser une solution aqueuse de nickel ou de cobalt en procédant ainsi :

- fixer le pH à 5,1 (tampon acide acétique -acétate de sodium)
- prélever 20 cm³ de la solution à analyser
- extraire par 20 cm³ de solution benzénique de thénoyltrifluoroacétone et de diéthylamine, présentes à une concentration environ 20 fois supérieure à la concentration présumée en cation métallique
- analyser la solution organique obtenue par chromatographie en phase gazeuse (conditions déterminées au chapitre III).

C H A P I T R E V

*LES POSSIBILITES ACTUELLES DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE
DES CHELATES METALLIQUES*

La chromatographie en phase gazeuse de chélates métalliques présente des singularités dues aux propriétés particulières de stabilité thermique et de volatilité des composés analysés. Si les travaux de BERG et coll. (55,149;273) ont pu mettre en évidence la volatilité intéressante des β dicétonates et de leurs homologues fluorés, que les auteurs ont mise à profit pour effectuer des séparations par sublimation fractionnée, ils ont montré aussi que la stabilité thermique de ces chélates est limitée à des températures presque toujours inférieures à 250-300°C. Le choix des agents chélatants ainsi que des conditions de l'analyse apparaît par conséquent limité. En considérant les travaux décrits dans la littérature et les résultats de notre étude, nous avons voulu dégager dans ce chapitre les critères du choix des conditions expérimentales et montrer les possibilités offertes par cette méthode à l'analyste désireux de séparer et de doser des cations métalliques.

V. 1 - LA TECHNIQUE EXPERIMENTALE.

V. 1. 1 - La colonne.

La séparation et le dosage de chélates métalliques par chromatographie en phase gazeuse ont jusqu'à présent toujours été effectués sur des colonnes classiques. Nos tentatives d'analyse des thénoltrifluoroacétonates par utilisation de colonnes capillaires, du type habituel ou de type rempli, ne nous ont d'ailleurs pas permis d'obtenir de résultat satisfaisant.

Le matériau choisi pour le tube ne doit pas être attaqué par les produits étudiés; pour les complexes les plus inertes, ceux de chrome(III) par exemple, l'acier ou le cuivre peuvent convenir. Cependant, on doit éviter d'utiliser ces métaux avec des chélates qui le sont moins (103) : les parois de la colonne peuvent réagir avec les chélates ou bien catalyser leur décomposition thermique, et on observe alors une déformation des pics sur le chromatogramme accompagnée éventuellement d'un changement de couleur des composés lors de l'analyse. Le verre apparaît comme le matériau le meilleur, et, bien que fragile, il est d'un emploi plus intéressant que le téflon par exemple, dont la température d'utilisation est limitée à 180°C environ. Il est généralement utile d'insérer un tube de verre dans la chambre d'injection, afin de minimiser les contacts chélate-partie métallique chaude.

Comme nous l'avons vérifié au cours de ce travail, le support solide, outre une grande inertie chimique, doit présenter le minimum de sites d'adsorption; en général, il est indispensable de traiter au préalable le support au diméthyl-dichlorosilane ou à l'hexaméthylidisilazane, et nous pouvons citer à ce propos l'étude de VEENING et HUBER (280) sur les trifluoroacétylacétonates de chrome(III)

et de ruthénium(III). Pour les complexes mixtes métal-trifluoroacétylacétone-diméthylformamide, nous avons dû en outre effectuer un traitement du support à la potasse.

Quant à la phase stationnaire, elle doit, elle aussi, être chimiquement inerte et présenter de plus une faible volatilité ainsi qu'une grande stabilité thermique, puisque les températures d'utilisation sont souvent élevées. Elle doit d'autre part être suffisamment efficace pour permettre la séparation des différents chélates d'un mélange; souvent, on ne peut donc effectuer qu'un choix empirique. Toutefois, on préférera utiliser des phases stationnaires peu polaires : à titre d'exemple, l'utilisation d'une phase comme l'huile XE 60, qui présente une polarité de 42 dans l'échelle de ROHRSCHEIDER (159), n'a pas permis l'élution des chélates de la thénoyltrifluoroacétone, alors que l'huile DC 710, de polarité presque nulle, a donné des résultats satisfaisants.

D'abord étudiée sur des colonnes habituelles, la technique a évolué assez rapidement, après quelques controverses (151) vers l'utilisation de colonnes ramplées d'un support présentant un taux d'imprégnation très faible "lightly loaded columns". Ces colonnes, dont nous avons pu apprécier l'utilité pour l'étude des thénoyltrifluoroacétonates, permettent en effet d'éluer des composés à des températures notablement inférieures au point d'ébullition de ceux-ci, ce qui évite une décomposition thermique. On remarquera que si le taux d'imprégnation est fixé à une valeur très faible (moins de 1% en général) il est d'autant plus nécessaire d'effectuer soigneusement un traitement de réduction de l'adsorption sur le support.

V. 1. 2 - Le détecteur.

Dès les premiers travaux, on a montré que les chélates métalliques peuvent être facilement détectés par les détecteurs usuels à conduction thermique (108) ou à ionisation de flamme (114).

JUVET et DURBIN pour leur part préconisent l'emploi d'un photomètre de flamme (113), qui permet, grâce à la détection de chaque composé à la longueur d'onde de son pic d'émission, d'obtenir une sélectivité très utile dans le cas d'une séparation incomplète des deux composés. La sensibilité de ce détecteur vis à vis des chélates est comparable à celle du détecteur à ionisation de flamme.

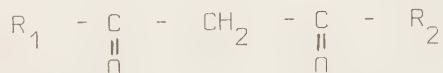
Cependant, c'est l'utilisation d'un détecteur à capture d'électrons qui a permis le développement considérable de l'analyse de ces composés par chromatographie en phase gazeuse en permettant le dosage de traces : les travaux de ROSS (110) et ALBERT (127) montrent que ce détecteur présente une sensibilité aux chélates métalliques supérieure à celle de tous les autres, et que l'on peut ainsi reculer considérablement la limite de détection. Comme d'autre part ce détecteur est naturellement très sensible aux composés halogénés, l'analyse des polyfluoro β dicétonates déjà plus volatils que leurs homologues non fluorés s'en trouve encore

facilitée. D'une manière générale, on peut avec un tel détecteur déterminer des quantités de chélates présents dans une solution à des concentrations de l'ordre de la partie par million ou d'une fraction. Cependant, la sensibilité varie en fonction du cation : FUGINAGA et coll. (239) ont montré qu'il existe une relation entre la réponse d'un détecteur à capture d'électrons et la longueur d'onde du maximum d'absorption des trifluoroacétylacétonates dans l'ultra-violet; ils l'expliquent en considérant que le déplacement de la longueur d'onde de la bande d'absorption de la trifluoroacétylacétone (282 nm) dû à la formation du complexe est relié à l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse, et par conséquent à l'affinité électronique, en supposant qu'il n'y a pas dissociation lors de la détection.

V. 1. 3 - Les agents chélatants utilisés.

LEDERER (22) suggérait dès 1955 la possibilité d'éluer en phase vapeur des acétylacétonates métalliques, et les premiers travaux sur ces composés étaient rendus publics par DUSTWALT (38) puis FLOUTZ (44) qui montraient que les acétylacétonates peuvent être élués plus facilement que les halogénures. C'est ainsi que les acétylacétonates de béryllium, d'aluminium (57) et de chrome(III) (81) ont été particulièrement bien étudiés. Cependant, beaucoup d'autres acétylacétonates ne sont pas suffisamment stables et volatils pour être élués sans décomposition thermique, ce que montrent les travaux de YAMAKASA et coll. (105) et de FUJIMAGA (104) qui ont étudié une vingtaine de ces composés. A la même époque, en 1963, MOSHIER et coll. (112) montrent avec SIEVERS (106) que la substitution de radicaux méthyle par des radicaux trifluorométhyle augmente considérablement la tension de vapeur des complexes ainsi formés, ce qui permet de travailler à des températures d'injection et d'élution notablement inférieures à celles requises pour les acétylacétonates. Les mêmes auteurs ont alors étudié le comportement des trifluoroacétylacétonates de neuf métaux, qui furent tous élués avec succès (86,103). Les chélates de la trifluoroacétylacétone et de l'hexafluoroacétylacétone avec de nombreux métaux ont ainsi été étudiés par divers auteurs, comme nous le verrons plus loin. Il est apparu cependant que les homologues fluorés de l'acétylacétone ne donnent pas avec tous les métaux, les terres rares par exemple, ainsi que le nickel et le cobalt, des composés suffisamment stables et volatils. La recherche d'agents chélatants susceptibles de former des chélates présentant les propriétés requises s'est donc considérablement développée et se poursuit encore, sur des dérivés de l'acétylacétone. On peut actuellement mettre en évidence trois orientations différentes de ces recherches.

- Etude des possibilités de chromatographie en phase gazeuse de chélates métalliques obtenus avec des β dicétones :



où R_1 et R_2 représentent des radicaux alcoyles plus ou moins fluorés, ainsi que des radicaux benzoyle, ou thénoyle ou furoyle. Nous pouvons citer notamment la tétraméthylheptanedione (157,158,376), la trifluorodiméthylhexanedione (282, 283,332), l'heptafluorodiméthyl-octanedione (243,244,372,374), la diméthylheptanedione (283), la décafluoroheptanedione (150), l'octafluorohexanedione (150), la pentafluorodiméthylheptanedione (378), la benzoyltrifluoroacétone (286) et la thénoyltrifluoroacétone (190,286 et notre travail : 408,438). L'ensemble de ces travaux va dans le sens d'une recherche d'agents chélatants plus ramifiés et présentant un nombre important d'atomes de fluor; en effet, avec des agents complexants fluorés on obtient des chélates dont la tension de vapeur devient plus importante, ce qui semble dû à une réduction des forces de Van der Waals ainsi qu'à une diminution des liaisons hydrogène intermoléculaires (103). La présence de radicaux de type benzoyle accroît la solubilité des chélates dans les solvants aromatiques.

- Etude du comportement en chromatographie en phase gazeuse des complexes mixtes du type métal- β dicétone - autre coordonné

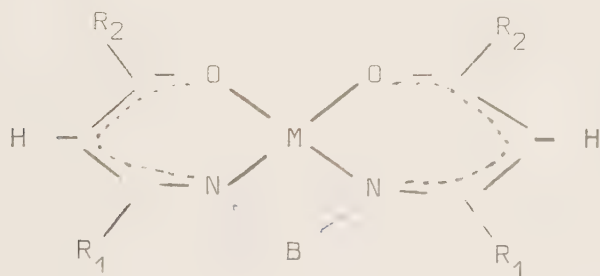
Nous citerons les couples trifluoroacétylacétone-n-isobutylamine (153), hexafluoroacétylacétone-diméthylformamide (159), benzoyltrifluoroacétone-n-butylamine (286), benzoyltrifluoroacétone-tributylphosphate (414), dodécafluorooctanedione-tributylphosphate (414), dodécafluorooctanedione-oxyde de tributylphosphine (414), dodécafluorooctanedione-dibutylsulfoxyde (414), trifluoroacétylacétone-diméthylformamide (notre travail : 409) et thénoyltrifluoroacétone-diéthylamine (notre travail : 438). L'objet de ces recherches est essentiellement d'obtenir des chélates non hydratés avec des cations divalents comme le nickel(II) et le cobalt(II) puisque les complexes hydratés habituellement obtenus présentent plusieurs désavantages : instabilité thermique, rétention très forte, ou déshydratation non instantanée dans la colonne. L'obtention de complexes mixtes peut remédier à ces inconvénients, et les chélates obtenus sont en général plus solubles dans les solvants organiques que les chélates hydratés correspondants.

- Chromatographie en phase gazeuse de composés métalliques obtenus avec des agents chélatants du type :



C'est ainsi que la monothioacétylacétone (328,411), la monothiotrifluoroacétylacétone (379) et la monothiohexafluoroacétylacétone (418) forment avec les cations divalents des chélates non hydratés, d'une volatilité et d'une stabilité thermique remarquables.

Nous citerons également le groupe des β cétoimines dérivées de l'acétylacétone (200,415) donnant des composés où l'azote intervient dans le cycle de chélation et que l'on peut ainsi représenter :



Avec R_1 , R_2 du type méthyle, trifluorométhyle

B du type $(CH_2)_2$, $(CH_2)_3$ -----

Nous mentionnerons les chélates obtenus avec l'acétylacétoneéthylènediimine, la trifluoroacétylacétoneéthylènediimine, l'acétylacétonepropylènediimine et la trifluoroacétylacétonepropylènediimine.

V. 2 - LES POSSIBILITES ANALYTIQUES.

A ce jour, il est possible d'éluer par cette méthode des complexes de 34 métaux. La chromatographie en phase gazeuse offre également des possibilités intéressantes de séparation, dans le cas des lanthanides par exemple. Le tableau V.1 rassemble pour chaque métal les séparations effectuées, l'agent complexant utilisé, les références bibliographiques et quelques remarques qui nous ont paru intéressantes. Un certain nombre de ces résultats ont été présentés dans l'ouvrage récent de GUIOCHON et POMMIER (407), "La Chromatographie en Phase Gazeuse en Chimie Inorganique". Nous présentons en annexe une liste des abréviations utilisées pour désigner les différents agents chélatants.

On peut doser les chélates en solution à des concentrations de l'ordre de $10^{-5}M$, mais au cours de ces dernières années, la mise au point d'analyse de cas particuliers a permis d'atteindre des concentrations beaucoup plus basses, notamment par l'utilisation de chélates polyfluorés et d'un détecteur à capture d'électrons. L'intérêt de cette technique réside de plus dans la quantité minimale d'échantillon suffisante pour effectuer l'analyse.

TABLEAU V. 1 - C.P.G. de chélates métalliques.

Aluminium

Be	: AA	: 160	:
Be, Sc	:	: 57	:
Cr	:	: 57	:
Be, Cr	:	: 105, 114	:
Be, Sc	: TFA	: 160	:
Cr, Rh	:	: 156, 103	:
Cu, Fe	:	: 154, 125, 194	:
Ga, Zn	:	: 155	:
Fe	:	: 196	:
Cr, Rh, Zr	:	: 103	:
Be, Ga, Ju, Tl	:	: 123	:
Be, Cr	: HFA	: 114	:
Be, Cr, Cu	:	: 241	:
Be, Cr, Fe	:	: 241	:
Be, Cu, Cr, Fe, Pd, Y	: FOD	: 243	:
Cr, Fe	: TPM	: 333	:
Cr, Fe, Cu	:	: 334	:
Be, Cr, Fe, Ni	: DIBM	: 283	:
Be, Sc	: TTA	: notre travail (408,438)	:
Be, Cr	:	: notre travail (408,438)	:
traces	: TFA, HFA	: 279, 156, 197, 275, 277	:

Béryllium

Al, Sc	: AA	: 57, 160	:
Cu	:	: 69	:
Al, Cr	:	: 114, 110	:
Al, Sc	: TFA	: 160	:
Al, Ga, Tl, Jn	:	: 123	:
Al, Cr	: HFA	: 114	:
Al, Cr, Cu	:	: 241	:
Al, Cr, Fe	:	: 241	:
Al, Cu, Cr, Fe, Pd, Y	: FOD	: 243	:
Al, Cr, Fe, Ni	: DIBM	: 283	:
Al, Sc,	: TTA	: notre travail (408,438)	: 284,412:analyse d'échan-
Al, Cr	:	: notre travail (408,438)	tillons biologiques.
traces	: TFA, TTA	: 156, 197, 275, 279, 284	:
	:	: 417, et notre travail	: 417:analyse d'échantil-

Chrome

Al, Be	: AA	: 114, 105	:
Al	:	: 57	:
Al, Rh	: TFA	: 156	:
Al, Rh, Zr	:	: 103	:
Al, Be	: HFA	: 114, 110, 110	: 110: détecteur à cap-
Al, Be, Cu	:	: 241	tures d'électrons.
Al, Be, Fe	:	: 241	:
Fe, Rh	:	: 113	: 113: photomètre de flamme.
Ru	:	: 113	:
Al, Fe	:	: 333	:
Al, Fe, Cu	:	: 334	:
Al, Be, Cu, Fe, Pd, Y	: FOD	: 243	:
Al, Be, Fe, Ni	: DIBM	: 283	:

Chrome (suite)

Be, Al	:	TTA	:	notre travail (408,438)	:	
Co	:		:	notre travail (408,438)	:	
traces	:	TFA, HFA	:	326,279,197,275,279,327,	:	
	:		:	110,126	:	110:détecteur à capture
Cobalt	:		:		:	d'électrons.
	:		:		:	
Ru	:	TFA, HFA	:	238	:	
Ni, Pd	:	AAS	:	328	:	
Pd	:	FOD	:	377	:	
Cr	:	TTA	:	notre travail (408,438)	:	
Ni	:		:	notre travail (408,438)	:	
traces	:	FOD	:	377	:	
seul	:	TFA	:	notre travail (409)	:	Complexes mixtes avec
	:		:		:	DMF.

Cuivre

Be	: AA	: 69
Al, Fe	: TFA	: 154,125,194
Fe	:	: 240
Al, Pa, Cr	: HFA	: 241
Fe	:	: 241
Al, Cr, Fe	: TPM	: 334
Al, Be, Cr, Fe, Pd, Y	: FOD	: 243
seul	: TTA	: notre travail (408,438)

Fer

Al, Cu	: TFA	: 154,125,194	:
Al		: 196	: ù
Cr	:	: 326	:
Cu	:	: 240	:
Th, U	:	: 419	:
Al, Be, Cr	: HFA	: 241	:
Cu	:	: 241	: Détecteur:photomètre
Cr, Rh	:	: 113	: de flamme
Al, Cr	: TPM	: 333	:
Al, Cr, Cu	:	: 334	:
Al, Be, Cr, Cu, Pd, Y	: FOD	: 243	:
Al, Be, Cr, Ni	: DIBM	: 283	:
seul	: HFAS	: 418	:

Gallium

Al, In	:	TFA	:	155
Al, Be, Jn, Tl	:		:	173

Indium

Al, Ga	: TFA	: 155
Al, Be, Ga, Tl	:	: 123

Nickel

Co, Pd	: AAS	: 328	:
Al, Be, Cr, Fe	: DIBM	: 283	:
Pd, Pt	: TFAS	: 379	:
Pd, Pt	: HFAS	: 418	:
Pd, Pt	: EDAA	: 415	:
Seul	: TFA	: notre travail (409)	: Complexes mixtes avec DMF
Co	: TTA	: notre travail (408,438)	: Complexes mixtes avec DEA

Palladium

Al, Be, Cr, Cu, Fe, Y	: FOD	: 243	:
Ni, Pt	: TFAS	: 379	:
Ni, Pt	: HFAS	: 418	:
Co, Ni	: AAS	: 328	:
Zn	: AAS	: 411	:
Ni, Pt	: EDAA	: 415	:

Rhodium

Al, Co	: TFA	: 103, 156	:
Al, Cr, Zr	:	: 103	:
Cr, Fe	: HFA	: 113	: Détecteur:photomètre de
traces	: TFA	: 156,197, 275	: flamme

Ruthénium

Co	: TFA,HFA	: 238	:
Cr	: HFA	: 103	:

Scandium

Al, Be	: AA	: 57	:
Al, Be	: TFA	: 160	:
terres rares	: THD	: 157,158	:
terres rares, Y	: TPM	: 281,282,332	:
terres rares, Y	: FOD	: 244	:
Be, Al	: TTA	: notre travail (408,438)	:

Terres rares

Sc	: THD	: 157,158	:
Sc, Y	: TPM	: 281,282,332	:
Sc, Y	: FOD	: 244	:
seules	: DOFO	: 414	: Complexes mixtes avec TBP,
			: 10-10, DBSO.

Thallium

Al, Be, Ga, In	: TFA	: 123	:
----------------	-------	-------	---

Thorium

U	: FOD	: 372	:
U	: HFA	: 419	: mixtes avec DBSO
U, Fe	: TFA	: 416	:

Uranium

Th	: FOD	: 372	:
Th	: HFA	: 419	: Mixtes avec DBSF
Th, Fe	: TFA	: 416	:

Vanadium (IV)

Seul	: TFA	: 152, notre travail (375)	:
Seul	: TTA	: notre travail (408, 438)	:

Yttrium

Sc, terres rares	: TPM	: 281, 282, 332	:
Sc, terres rares	: FOD	: 244	:
Al, Be, Cr, Cu, Fe, Pd	: FOD	: 243	:

Zinc

Pd	: AAS	: 411	:
----	-------	-------	---

Zirconium

Al, Cr, Rh	: TFA	: 103	:
------------	-------	-------	---

Pour illustrer la sensibilité de la méthode, nous présentons ci-dessous un tableau comparatif de différentes méthodes analytiques permettant un dosage de traces (377).

TABEAU V. 2 - Limites de détection en grammes de métal.

: Métal :	: C.P.G. :	: Absorption atomique :	: Activation par neutrons :	: Spectroscopie d'émission :	: Spectrométrie de masse :
: Be :	: 4.10^{-13} :	: 1.10^{-8} :	: :	: 2.10^{-10} :	: 8.10^{-12} :
: Cr :	: 2.10^{-14} :	: 2.10^{-9} :	: 1.10^{-6} :	: 1.10^{-9} :	: 5.10^{-11} :
: Rh :	: 2.10^{-12} :	: 2.10^{-8} :	: 5.10^{-11} :	: 2.10^{-6} :	: 9.10^{-11} :
: Al :	: 7.10^{-11} :	: 1.10^{-6} :	: 1.10^{-9} :	: 3.10^{-9} :	: 2.10^{-11} :
: Co :	: 1.10^{-11} :	: 2.10^{-9} :	: 5.10^{-10} :	: 1.10^{-6} :	: 5.10^{-11} :
: Pd :	: 1.10^{-10} :	: 3.10^{-8} :	: 5.10^{-11} :	: 1.10^{-6} :	: 5.10^{-10} :
: Ni :	: 1.10^{-11} :	: 2.10^{-9} :	: 5.10^{-9} :	: 8.10^{-8} :	: 7.10^{-11} :

En ce qui concerne la reproductibilité d'une analyse, en général elle nous est apparue très bonne; la figure III.6 du chapitre III permet de l'apprécier par un exemple qui montre les chromatogrammes obtenus pour trois analyses successives d'un même échantillon de thénoyltrifluoroacétate de béryllium à l'aide d'un détecteur à capture d'électrons. La variation de l'aire du pic correspondant au chélate autour de la valeur moyenne est inférieure à 1%, ce qui a été généralement le cas tout au long de notre travail. SIEVERS présente dans son ouvrage "Gaz Chromatography of metal chelates" quelques exemples caractéristiques d'analyses successives d'une

solution d'hexafluoroacétylacétonate de chrome(III) à une concentration de l'ordre de la partie du billion (150).

L'exactitude du résultat de l'analyse dépend naturellement de la concentration du chélate en solution. Le tableau V.3 montre que l'on peut doser un chélate présent en solution à une concentration de l'ordre de une p.p.m. avec une très bonne précision, et que pour des fractions de p.p.m. , l'erreur relative est de l'ordre de 10% (126).

TABEAU V. 3 - Analyses de solutions de $\text{Cr}(\text{HFA})_3$

Cr(HFA) ₃ exact g/ml	Cr(HFA) ₃ trouvé	erreur relative %
4,0 10 ⁻⁶	4,0 10 ⁻⁶	0
2,1 10 ⁻⁶	2,1 10 ⁻⁶	0
2,0 10 ⁻⁷	2,1 10 ⁻⁷	5
7,6 10 ⁻⁸	8,6 10 ⁻⁸	13

En général, à partir d'un échantillon donné, on adopte pour l'analyse l'un des deux modes opératoires suivants :

- Dans le premier cas, on obtient une solution organique des chélates par extraction liquide-liquide : après mise en solution de l'échantillon, on ajuste le pH de la phase aqueuse à la valeur optimum préalablement déterminée puis on ajoute l'agent chélatant en phase organique (benzène par exemple). Après extraction des chélates, il est souvent utile de laver cette phase avec de la soude diluée, pour éliminer l'excès d'agent chélatant, qui passe ainsi dans la phase aqueuse sous forme énolique. On dose ensuite les chélates par chromatographie en phase gazeuse de la solution organique. C'est ainsi que nous avons procédé avec les complexes mixtes nickel (cobalt)-thénoyltrifluoroacétone-diéthylamine, sans toutefois être obligés d'éliminer l'excès d'agent chélatant.

- Un second mode opératoire consiste à faire réagir directement l'agent complexant sur l'échantillon à analyser : à une quantité connue de l'échantillon, on ajoute un excès d'agent chélatant et un solvant organique (benzène). La solution obtenue est lavée à la soude diluée et analysée par chromatographie en phase gazeuse. Cette technique permet de limiter les manipulations lorsque l'on a affaire à des échantillons très réduits.

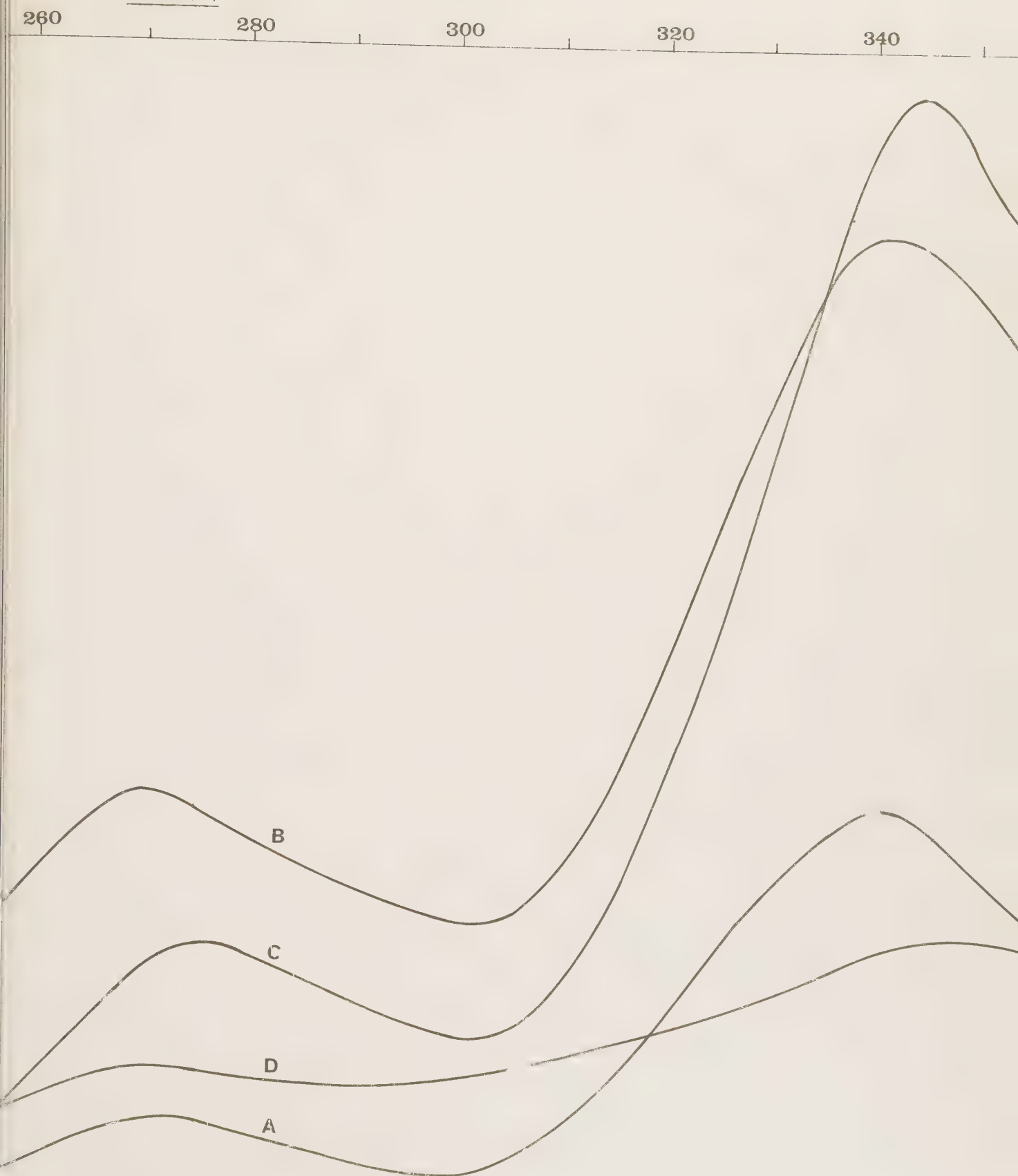
Actuellement, on peut distinguer deux grandes catégories d'applications analytiques de la méthode :

- Dosage des métaux à l'état de trace dans les milieux biologiques (tissus ou sérums). Nous pouvons citer la détermination du chrome(III) (58, 276, 380, 410) et du béryllium(II) (284, 412) à des concentrations de l'ordre de 10^{-8} ion-gramme par litre.

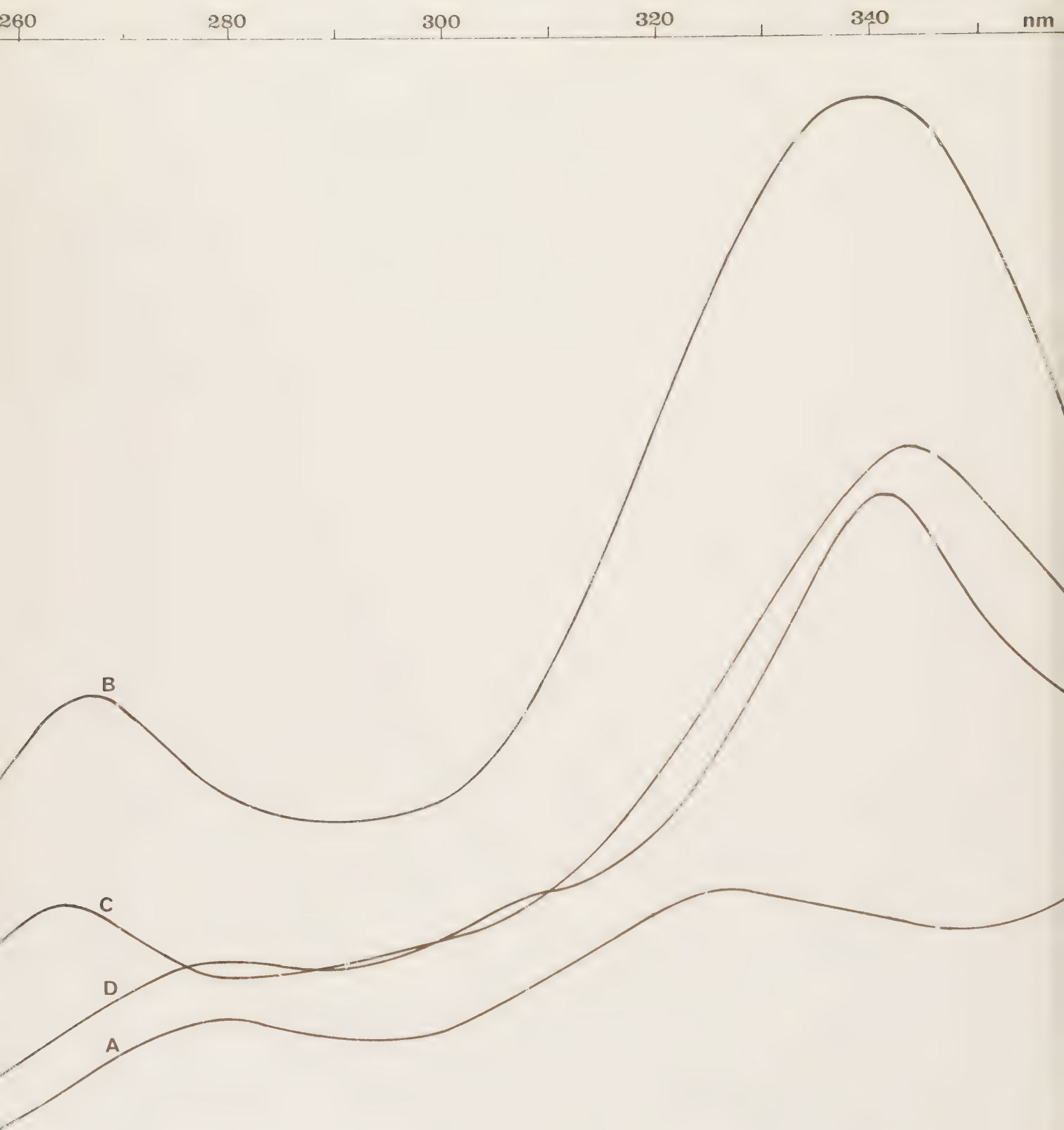
- Dosage des traces métalliques dans des alliages et des échantillons minéraux : à titre d'exemple, la méthode a été utilisée avec succès par SIEVERS et coll. pour caractériser et doser le béryllium dans des échantillons de sol lunaire provenant des expéditions Apollo 11 et Apollo 12 (417). Ils ont ainsi mis en évidence des variations, importantes en valeur relative de la concentration en béryllium (entre 0,74 et 3,21 p.p.m.) dans des échantillons présentant la même teneur en silice (42%).

Au vu des résultats accumulés depuis une dizaine d'années à peine, la chromatographie en phase gazeuse de chélates métalliques apparaît donc comme une méthode prometteuse, notamment pour l'analyse des traces, et présente essentiellement deux avantages : la masse nécessaire d'échantillon est très réduite ; l'appareillage actuellement assez répandu dans les laboratoires d'analyse chimique correspond à un investissement relativement modéré.

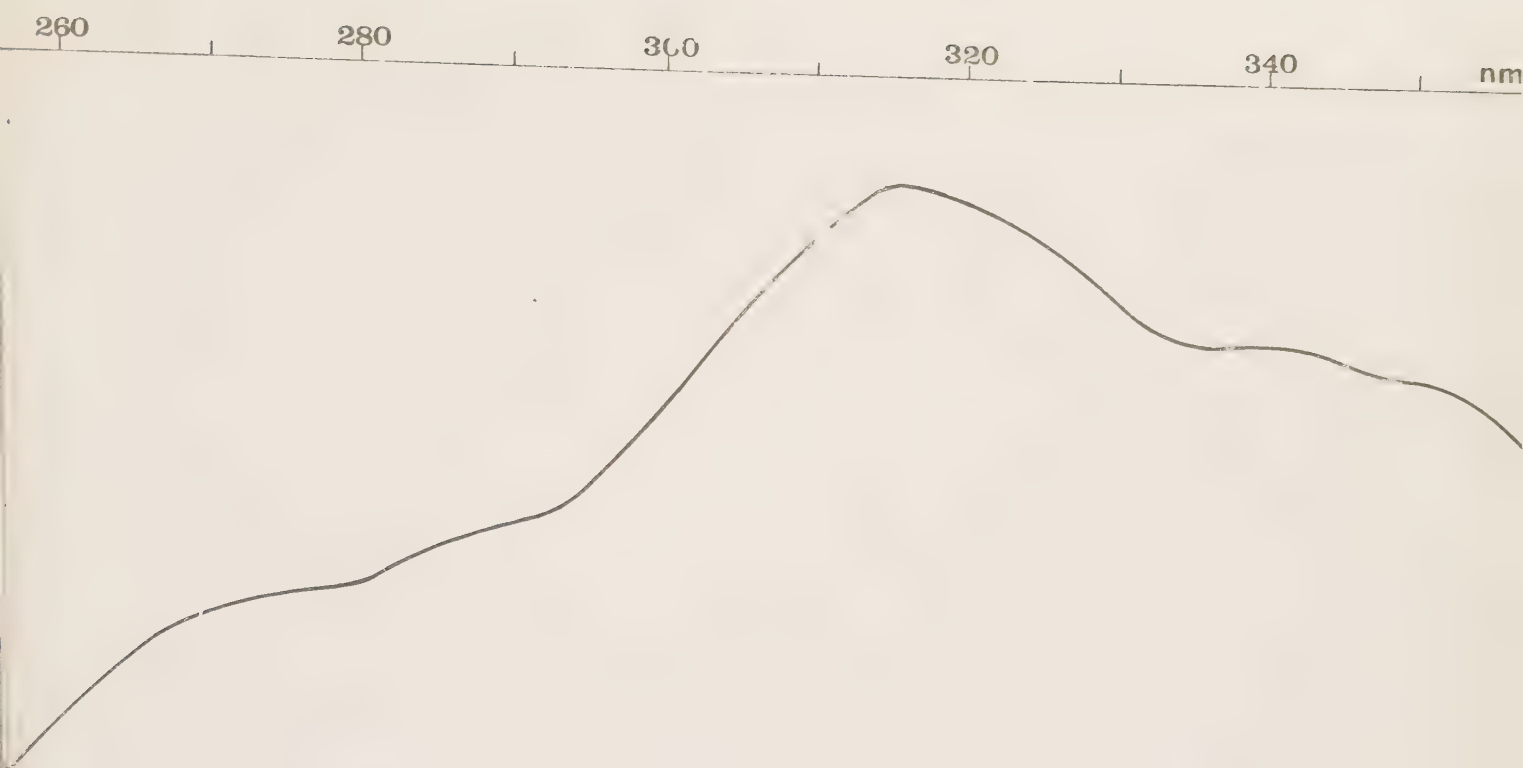
Annexe 1 -



Spectres U.V. de thénoyltrifluoroacétonates de :
Be (A) ; Al (B) ; Sc (C) ; VO (D).



Spectres U.V. de thénoltrifluoroacétates de:
Er (A) ; Co (C) ; Ni (D) ; Cu (B).



Spectre U.V. de la thénoyltrifluoroacétone.

Annexe 2 - Liste des abréviations des divers chélates métalliques.

Abréviations

chélate de :

AA	acétylacétone
AAS	monothioacétylacétone
DIBM	diméthylheptanedione
DOFO	dodécafluorooctanedione
EDAA	acétylacétoneéthylènediamine
FOD	heptafluorodiméthylheptanedione
HFA	hexafluoroacétylacétone
HFAS	hexafluoromonothioacétylacétone
TFA	trifluoroacétylacétone
TFAS	trifluoromonothioacétylacétone
THD	tétraméthylheptanedione
TPM	trifluorodiméthylhexanedione
TTA	thénoyltrifluoroacétone

Liste des abréviations des autres coordinats.

DBSO	dibutylsulfoxyde
DEA	diéthylamine
DMF	diméthylformamide
TBP	tributylphosphate
TOPO	oxyde de trioctylphosphine

B I B L I O G R A P H Y

- 1 - M. CALVIN, K.W. WILSON J. Am. Chem. Soc. , 67 (1945) 2003
- 2 - R.E. CONNICK, W.H. Mc WEY J. Am. Chem. Soc. , 71 (1948) 3181
- 3 - E.H. HUFFMAN, L.J. BEAUFAIT J. Am. Chem. Soc. , 71 (1949) 3179
- 4 - J.C. REID, M. CALVIN J. Am. Chem. Soc. , 72 (1950) 2940
- 5 - R.A. DAY, R.W. STOUGHTON J. Am. Chem. Soc. , 72 (1950) 5662
- 6 - R.A. BOLOMEY, L. WISH J. Am. Chem. Soc. , 72 (1950) 4483
- 7 - F. HAGEMAN J. Am. Chem. Soc. , 72 (1950) 768
- 8 - R.H. BETTS, R.M. LEIGH Canada. J. Res. , B28 (1950) 514
- 9 - E.L. KING, W.H. REAS J. Am. Chem. Soc. , 73 (1951) 1801
- 10 - D.F. PEPPARD, M.H. STUDIER, M.V. GERGEL, G.W. MASON, J.C. SULLIVAN, J.F. MECH, J. Am. Chem. Soc. , 73 (1951) 2525
- 11 - E.G. ZEBROSKI, H.W. ALTER, F.K. HEUMANN, J. Am. Chem. Soc. , 73 (1951) 5646
- 12 - H.M. IRVING Quart. Rev. , 5 (1951) 200
- 13 - E.H. COOK, R.W. TAFT J. Am. Chem. Soc. , 74 (1952) 6100
- 14 - A.T. JAMES, A.J.P. MARTIN, Biochem. J. , 50 (1952) 679
- 15 - W.C. WAGGENER, R.W. STOUGHTON J. Phys. Chem. , 56 (1952) 1
- 16 - W.W. MEINKE, R.E. ANDERSON Anal. Chem. , 56 (1952) 708
- 17 - B. HOK Svensk. Kem. Tidskr. , 65 (1953) 106
- 18 - T.K. KEENAN, J.F. SUTTLE J. Am. Chem. Soc. , 76 (1954) 2184
- 19 - L.M. MAGNUSSON, M.L. ANDERSON J. Am. Chem. Soc. , 76 (1954) 6207
- 20 - R.A. DAY, R.M. POWERS J. Am. Chem. Soc. , 77 (1955) 3891
- 21 - J.C. SULLIVAN, J.C. HINDMAN J. Am. Chem. Soc. , 77 (1955) 1895
- 22 - M. LEDERER Nature, 176 (1955) 462
- 23 - G.H. HUFFMAN, R.N. OSBORNE, G.M. IDDINGS, E.V. SHALIMOFF, J. Am. Chem. Soc., 77 (1955) 881
- 24 - O. MENIS, T.C. RAINS Anal. Chem. , 27 (1955) 1932
- 25 - R.L. BELFORD, A.E. MARTELL, M. CALVIN, J. Inorg. Nucl. Chem. , 2 (1956) 11
- 26 - F.J.C. ROSSOTTI, H. ROSSOTTI Acta. Chem. Scand., 10 (1956) 779
- 27 - R.W. PERKINS, D.R. KAULWARF Anal. Chem. , 28 (1956) 1989
- 28 - F.L. MOORE Anal. Chem. , 28 (1956) 997
- 29 - J.G. CUNNINGHAME, G.L. MILES J. Inorg. Nucl. Chem. , 3 (1956) 14
- 30 - F.L. MOORE, J.E. HUDGENS Anal. Chem., 29 (1957) 1767
- 31 - F.L. MOORE Anal. Chem., 29 (1957) 941
- 32 - G.W. SMITH, F.L. MOORE Anal. Chem., 29 (1957) 448
- 33 - K.L. LAWSON, M. KAHN J. Inorg. Nucl. Chem. , 5 (1957) 7
- 34 - K. ALCOCK, F.L. BEDFORD, W.H. HARDWICK, H.A.C. Mc KAY, J. Inorg. Nucl. Chem. 4 (1957) 100

- 35 - G. SHEPHERD, W.W. MEINKE, U.S. Atomic Energy Comm. Report, AECU-3879
36 - J.G. CUNINGHAME, G.L. MILES J. Appl. Chem. (London) 7 (1957) 72
37 - G. BOUSSIERES, J. VERNOS Compt. Rend. , 244 (1957) 2508
38 - A.A. DUSTWALD Ph. D. Thesis, Purdue Univ. , 1958
39 - F.L. MOORE Anal. Chem. , 30 (1958) 1020
40 - T. KIBA, S. MISUKAMI Bull. Chem. Soc. Jap. , 31 (1958) 1007
41 - T. KIBA, M. KANETANI Bull. Chem. Soc. Jap. , 31 (1958) 1013
42 - R. FUKAI, W.W. MEINKE Progress Report n° 7, Dept. Chem. Univ. Michigan, 1958 - 63
43 - F.L. MOORE Anal. Chem. , 30 (1958) 1368
44 - W.V. FLOUTZ, M.S. Thesis, Purdue Univ. 1959
45 - L.J. SLEE, E.N. JENKINS, G. PHILLIPS, Analyst, 84 (1959) 596
46 - H. IRVING, D.N. EDGINGTON Proc. Chem. Soc. 1959 - 360
47 - S.M. KHOPKAR, A.K. DE Chem. and Ind. 854 (1959) 291
48 - N. SUZUKI, T. KATO Sci. Reports. Res. Inst. Tohoku Univ. A43 (1959) 152
49 - C.J. HARDY, D. SCARGILL J. Inorg. Nucl. Chem. , 9 (1959) 32
50 - F.L. MOORE, J.G. GANCHOFF, W.D. FAIRMAN, J.G. SURAK, Anal. Chem. 31 (1959) 1148
51 - S.M. KHOPKAR, A.K. DE Z. Analyt. Chem. , 171 (1959) 241
52 - H.C. ESHELMAN, O. MENIS, J.A. DEAN, T.S. RAINS, Anal. Chem. , 31 (1959) 183
53 - D.N. SUNDERMAN, W.W. MEINKE, I.B. ACKERMAN, Anal. Chem. , 31 (1959) 40
54 - O. MENIS, T.C. RAINS, J.A. DEAN Anal. Chem., 31 (1959) 187
55 - E.W. BERG, J.T. TRUEMPER J. Phys. Chem. , 64 (1960) 487
56 - W.W. BRANDT Gas Chromatography, Butterworths (1960) 305
57 - W.J. BIERMANN, H. GESSER Anal. Chem. , 32 (1960) 1525
58 - J. SAVORY, P. MUSHAK, F.W. SUNDERMAN Jr. , Advances in Chromatography, Zlatkis, (1960) 181
59 - G. GOLSTEIN, O. MENIS, D.L. MANNING, Anal. Chem. , 32 (1960) 400
60 - S.M. KHOPKAR, A.K. DE Anal. Chim. Acta, 22 (1960) 223
61 - T.C. RAINS, O. MENIS, H.P. HOUSE Anal. Chim. Acta, 22 (1960) 315
62 - A.K. MAJUMDAR, A.K. DE Anal. Chem. , 32 (1960) 133
63 - S.M. KHOPKAR , A.K. DE Anal. Chem. , 32 (1960) 478
64 - S.M. KHOPKAR, A.K. DE, Analyst, 85 (1960) 376
65 - A.K. MAJUMDAR, A.K. DE Z. Analyt. Chem., 177 (1960) 97
66 - S. PETERSON J. Inorg. Nucl. Chem. , 14 (1960) 126
67 - W.J. MAECK, M.C. ELLIOT, G.L. BOOMAN, J.E. REIN, Anal. Chem. , 32 (1960) 606
68 - R.G. MELCHER M.S. Thesis, Purdue Univ. , 1961
69 - W.G. BALDWIN M.S. Thesis, Univ. of Manitoba, 1961
70 - H. IRVING, D.N. EDGINGTON Chem. and Ind. , (1961) 77

- 71 - H. IRVING , D.N. EDGINGTON J. Inorg. Nucl. Chem. 20 (1961) 321
- 72 - H. IRVING , D.N. EDGINGTON J. Inorg. Nucl. Chem. 20 (1961) 314
- 73 - A.M. POSKANZER, B.M. FOREMAN J. Inorg. Nucl. Chem. 16 (1961) 323
- 74 - D.M. HERCULES Talanta, 8 (1961) 485
- 75 - S.F. HARSH, G.L. BOOHAM Anal. Chem. , 3 (1961) 870
- 76 - C. TESTA Anal. Chim. Acta, 25 (1961) 525
- 77 - H. IRVING, D.N. EDGINGTON J. Inorg. Nucl. Chem. 21 (1961) 169
- 78 - G. GOLDSTEIN, O. MENIS, D.L. MANNING, J.A. DEAN , Talanta, 7 (1961) 307
- 79 - T.C. RAINS, H.P. HOUSE, M. FERGUSON, Anal. Chem. , 33 (1961) 1645
- 80 - A.K. DE, S.M. KHOPKAR J. Sci. Ind. Res. , India, 21A (1962) 131
- 81 - W.W. BRANDT, J.E. HEVERAN 142 nd Meeting A.C.S. , Atlantic City N.J., 1962
- 82 - J.E. HEVERAN, M.S. Thesis, Purdue Univ. , 1962
- 83 - R.D. HILL, M.S. Thesis, Univ. of Manitoba, 1962
- 84 - R.E. SIEVERS, B.W. PONDER, R.W. MOSHIER, 141 st Meeting A.C.S., Washington, 1962
- 85 - ANONYME Chem. Eng. News. , 40 (1962) 50
- 86 - R.E. SIEVERS, R.W. MOSHIER, M.L. MORRIS, Inorg. Chem., 1 (1962) 966
- 87 - E. KLESER, A.H. CORWIN, D.A. TURNER, J. Org. Chem. , 27 (1962) 700
- 88 - M. LEFORT Bull. Soc. Chim. , 2 (1962) 612
- 89 - R.A. SCHEINER Anal. Chem. 32 (1962) 522
- 90 - B. MYASSOEDOV, R. MUXARD Zhur. Analyt. Khim. , 17 (1962) 340
- 91 - B. MYASSOEDOV, R. MUXARD Bull. Soc. Chim. , 4 (1962) 612
- 92 - V.I. SPITZYN, N.N. ZAMOSHNIKOVA, A.F. KUZINA, T.S. TAGIL, Doklady. Akad. Nank. S.S.S.R. , 144 (1962) 1066
- 93 - Z. KOLARIK, H. PANKOVA Coll. Czech. Chem. Commun. , 27 (1962) 166
- 94 - J. DE BRUIN, R.B. TEMPLE Austral. J. Chem. 15, (1962) 150
- 95 - YU. A. ZOLOTOV, I.P. ALIMARIN Radiokhimiya, 4 (1962) 272
- 96 - YU. A. ZOLOTOV Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 32 (1962) 327
- 97 - V.V. BAGREEV, YU.A. ZOLOTOV Zhur. Analyt. Khim. , 17 (1962) 852
- 98 - A.K. DE, S.K. MAJUMDAR Anal. Chim. Acta, 27 (1962) 153
- 99 - A.K. DE, M.S. RAHAMAN Anal. Chim. Acta, 26 (1962) 567
- 100 - G.K. SCHWEITZER, D.R. RANDOLF Anal. Chim. Acta, 26 (1962) 567
- 101 - M.R. SALESGRADE Rev. Port. Quim., 4 (1962) 97
- 102 - W. AVERILL J. of Gas Chrom. , 1 (1962) 31
- 103 - R.E. SIEVERS, B.W. PONDER, M.L. MORISS, R.W. MOSHIER, Inorg. Chem., 2 (1963) 693
- 104 - T. FUGINAGA, T. KUWAMOTO, Y. ONO, Japan Analyst. , 12 (1963) 1199
- 105 - K. YAMAKAWA, K. TANIKAWA, K. ARAKAWA, Chem. Pharm. Bull. Tokyo, 11 (1963) 1405
- 106 - R.E. SIEVERS 16 th. Annual Summer Symp. A.C.S. , Div. Anal. Chem. , Tucson Arizona, 1963
- 107 - ANONYME Chem. Eng. News. , 41 (1963) 41

- 108 - Q. FERNANDO, H. FREISER, E.N. WISE, Anal. Chem. , 35 (1963) 1994
- 109 - R.C. FAY, T.S. PIPER J. Am. Chem. Soc. , 85 (1963) 500
- 110 - W.D. ROSS Anal. Chem. , 35 (1963) 1596
- 111 - M.L. MORRIS, R.W. MOSHIER, R.E. SIEVERS, Inorg. Chem. , 2 (1963) 411
- 112 - R.W. MOSHIER, J.E. SCHWARBERG, M.L. MORRIS, R.E. SIEVERS, 14 th Pittsburg Conf. Anal. Chem. Appl. Spectr. , 1963
- 113 - R.S. JUVET, R.P. DURBIN J. of Gaz Chrom. , 1 (1963) 14
- 114 - R.D. HILL, H. GESSER J. of Gaz Chrom. , 1 (1963) 11
- 115 - H. ONISHI, C.V. BANKS Anal. Chem. , 35 (1963) 1887
- 116 - P. CROWTHER, F.L. MOORE Anal. Chem. , 35 (1963) 2081
- 117 - V.M. PESHKOVA, N.V. MEL'CHAKOVA, A. P'ENG, Tr. Komiss. po Analit. Khim., Akad. N Nauk S.S.S.R., 14 (1963) 172
- 118 - T.V. HEALY Nucl. Sci. Eng. , 16 (1963) 413
- 119 - M.A. AWWAL, Anal. Chem. , 35 (1963) 2048
- 120 - A.K. LAVRUKHINA, L.V. YUKINA, Z.V. KHRUMCHENKO, Tr. Komiss po Analit. Khim., Akad. Nank. S.S.S.R. , 14 (1963) 202
- 121 - V.M. DZIOMKO Tr. Vses. Nauchn. - Issled. Inst. Khim. Reaktivov , 25 (1963) 183
- 122 - W.R. WALKER A.E.C. Accession 3811, I.I.D. 20074 (1963)
- 123 - J.E. SCHWARBERG, R.W. MOSHIER, J.H. WALSH, Talanta, 11 (1964) 1213
- 124 - J.E. SCHWARBERG, M.S. Thesis, Univ. of Dayton, 1964
- 125 - W.G. SCRIBNER, J.D. WEIS, R.W. MOSHIER, 148 th. National Meeting of the A.C.S. Chicago, 1964
- 126 - W.D. ROSS, G. WHEELER Anal. Chem., 36 (1964) 266
- 127 - D.K. ALBERT Anal. Chem. , 36 (1964) 2034
- 128 - M.S. RAHAMAN, A.K. DE Anal. Chem. , 36 (1964) 685
- 129 - T. SEKINE, D. DYRSSEN Talanta, 11 ((1964) 867
- 130 - S.C. FOTI, E.C. FREILING Talanta, 11 (1964) 385
- 131 - G.K. SCHWEITZER, A.D. NORTON Anal. Chim. Acta, 30 (1964) 119
- 132 - T. SEKINE, D. DYRSSEN J. Inorg. Nucl. Chem., 26 (1964) 17.7
- 133 - L.I. KONONENKO, N.S. POLUEKTON, M.P. NIKONOVA, Zavodsk. Lab. , 30 (1964) 779
- 134 - M. KYRS, S. PODSVA, Czech. 111376, 15 juillet 1964
- 135 - J.R. STOKLEY, F.L. MOORE Anal. Chem. , 36 (1964) 1203
- 136 - A.K. DE, M.S. RAHAMAN Anal. Chim. Acta, 31 (1964) 81
- 137 - T. SEKINE, D. DYRSSEN J. Inorg. Nucl. Chem., 26 (1964) 2013
- 138 - A.K. DE, M.S. RAHAMAN Analyst. , 89 (1964) 795
- 139 - T. WAKAHAYASHI, S. OKI, T. OMORI, N. SUZUKI, J. Inorg. Nucl. Chem. , 26 (1964) 2255
- 140 - G.V. KORPUSOV, G.V. TSYGANKOVA, E.G. GORYACHEVA, Tsvetn. Metal., 37 (1964) 63
- 141 - M.P. BELOPOL'SKII, N.P. POPOV Tr. Vses. Nauchn. - Issled. Geol. Inst. 117 (1964) 111

- 142 - N. MILICH, QM. PETRUKHIN, YU.A. ZOLOTOV, Zh. Neorgan. Khim., 9 (1964) 2664
- 143 - H. IRVING Proc. Symp. Coord. Chem. , Tihany, Hung. (1964) 219
- 144 - D. DYRSSEN Proc. Symp. Coord. Chem. , Tihany, Hung. (1964) 231
- 145 - J. STARY Sb. Ref. Celostatni Radiochem. Konf., 3, Liblice, Czech. (1964) 7
- 146 - V.N. VDOVENKO, A.S. KRIVOKHATSKII, M.P. KOVAL'SKAYA, S.M. KULIKOV, N.A. ALEKSEEVA, L.M. BELOV Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At Energy, 3 rd, Geneva, 10 (1964) 511
- 147 - S.K. PATIL, H.D. SHARMA Proc. Nucl. Radiation. Chem. Bombay (1964) 45
- 148 - K. CHRIST, H.L. SCHLAEFER Z. Anorg. Allgem. Chem. , 334 (1964) 1
- 149 - E.W. BERG, J.T. TRUEMPER Anal. Chim. Acta, 32 (1965) 245
- 150 - R.W. MOSHIER, R.E. SIEVERS Gas Chromatography of Metal Chelates, Pergamon, 1965, p. 66
- 151 - R.W. MOSHIER, R.E. SIEVERS Gas Chromatography of Metal Chelates, Pergamon, 1965, p. 75
- 152 - R.W. MOSHIER, R.E. SIEVERS Gaz Chromatography of Metal Chelates, Pergamon, 1965, p. 22
- 153 - W.G. SCRIBNER, A.M. KOTECKI Anal. Chem. , 37 (1965) 1304
- 154 - W.G. SCRIBNER, W.J. TREAT, J.D. WEIS, R.W. MOSHIER, Anal. Chem. , 37 (1965) 1136
- 155 - G.P. MORIE, T.R. SWEET Anal. Chem. , 37 (1965) 1312
- 156 - W.D. ROSS, R.E. SIEVERS, G. WHEELER, Anal. Chem. , 37 (1965) 1312
- 157 - K.J. EISENTRAUT, R.E. SIEVERS J. Am. Chem. Soc. , 87 (1965) 5214
- 158 - Chem. Eng. News, 43 (1965) 39
- 159 - W.D. REYNOLDS Ph. D. Thesis, Univ. of California, 1965
- 160 - T. FUGINAGA, T. KIWAMOTO, Y. ONO J. Chem. Soc. Jap. Sect. , 86 (1965) 1294
- 161 - R. GUILLAUMONT Bull. Soc. Chim. Fr. , 1 (1965) 132
- 162 - W.R. WALKER N.C.L.I. , J. Inorg. Nucl. Chem. , 27 (1965) 411
- 163 - S. OKI, T. OMORI, T. WAKAHYASHI, N. SUZUKI, J. Inorg. Nucl. Chem. , 27 (1965) 1141
- 164 - A.K. DE, M.S. RAHAMAN Talanta, 12 (1965) 343
- 165 - H. ONISHI, Y. TOITA, Bunseki Kagaku, 14 (1965) 462
- 166 - T. SEKINE, M. SAKAIRI, F. SHIMADA, Y. HASEGAWA, Bull. Chem. Soc. Jap., 38 (1965) 2171
- 167 - R.G. DESHPANDE, P.K. KHOPKAR, C.L. RAO, H.D. SHARMA, J. Inorg. Nucl. Chem. 27 (1965) 2171
- 168 - H. IRVING, D.N. EDGINGTON J. Inorg. Nucl. Chem., 27 (1965) 1359
- 169 - A.V. DAVYDOV, B.F. MYASOEDOV, YU. A. NOVIKOV, P.R. PALEI, E.S. PAL'SHIN, Tr. Komiss. po Analit. Khim. Akad. Nank. S.S.S. 15 (1965) 64
- 170 - D. PURUSHOTHAM, V. RAHACHANDRARAO Bh. S.V. RAGHAVA RAO, Anal. Chim. Acta 33 (1965) 182
- 171 - M.C. DUPUIS, M. DUPUIS, M. LENAGARD, H. MICHOT, Comm. Energie At. Rappt. CEA R 2712 (1965)

- 172 - A. IKEHATA, I. SHIMIZU Bull. Chem. Soc. Jap. , 38 (1965) 1385
- 173 - Y.A. ZOLOTOV Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 162 (1965) 577
- 174 - J. STARY A.E.C. Accession 24485, Rept No JINR-P-2001 (1965)
- 175 - J. STARY A.E.C. Accession 22093, Rept No JINR-P-2000 (1965)
- 176 - R. COLLEE Rev. Universelle Mines, 21 (1965) 330
- 177 - L. GENOV, G. KASABOV, I. CHOLAKOVA; Monatsh. Chem. 96 (1965) 2005
- 178 - V.T. MISHCHENKO, R.S. LAUER, N.P. EFRYUSHINA, N.S. POLUEKTOV, Zh. Analit. Khim. 20 (1965) 1073
- 179 - T. SEKINE, M. ONO Bull. Soc. Chem. Japan, 38 (1965) 2087
- 180 - T. SEKINE Acta Chem. Scand. 19 (1965) 1435
- 181 - T. SEKINE Acta Chem. Scand. 19 (1965) 1469
- 182 - T. SEKINE Acta Chem. Scand. 19 (1965) 1476
- 183 - W.A. ERMAKOV, J. STARY A.E.C. Accession 40458, Rept. No JINR-P-2224 (1965)
- 184 - B.A. GVOZDEV, YU.T. CHUBYRKOV Radiokhimiya, 7 (1965) 419
- 185 - M.A. AWWAL Pakistan J. Sci. Ind. Res. , 8 (1965) 70
- 186 - L.I. KONONENKO, M.A. TISHCHENKO, R.A. VITKUN, N.S. POLUEKTOV, Zh. Neorgan. Khim., 10 (1965) 2465
- 187 - K.I. NIKOLAEVA, E.A. BOZHEVOL'NOV, Metody Analiza Khim. Reaktivov i Preparatov, 11 (1965) 32
- 188 - J.L. ROSENSTREICH, D.E. GOLDBERG, Inorg. Chem. , 4 (1965) 909
- 189 - A. IKEHATA, T. SHIMIZU Bull. Chem. Soc. Jap. , 38 (1965) 1385
- 190 - M. TSURUMATSU Bunseki Kagaku, 15 (1966) 181
- 191 - E.W. BERG, F.R. HARTLAGE Jr. Anal. Chim. Acta, 34 (1966) 46
- 192 - R.P. DURBIN Ph. D. Thesis, Univ. of Illinois, 1966
- 193 - J.A. STORELEY M.S. Thesis, Oak Ridge Univ. , 1966
- 194 - R.W. MOSHIER, J.E. SCHWARBERG Talanta, 13 (1966)
- 195 - G.P. MORIE Ph. D. Thesis, Ohio State Univ., 1966
- 196 - G.P. MORIE, T.R. SWEET Anal. Chim. Acta, 34 (1966) 314
- 197 - W.D. ROSS, R.E. SIEVERS Gas Chromatography, Littlewood, The Institute of Petroleum London, (1966) 272
- 198 - R.W. MOSHIER, D.R. GERE 152 nd A.C.S. Meeting , New-York, 1966
- 199 - T. DONO, Y. ISHIHARA, K. SAITO, T. NAKAZAWA, Japan Analyst, 15 (1966) 181
- 200 - M. MIYAZAKI, T. IMANARI, T. KUNUGI, Z. TAMURA, Chem. Pharm. Bull. Tokyo, 14 (1966) 117
- 201 - J.C. GIDDINGS, W.A. MANWARING, M.N. MYERS, Science, 154 (1966) 146
- 202 - L. NEWMAN, P. KLOTZ Inorg. Chem. , 5 (1966) 461
- 203 - H. YOSHIDA, H. NAGAI, H. ONISHI, Talanta, 13 (1966) 37
- 204 - I.J. GAL, R.M. NIKOLIC J. Inorg. Nucl. Chem. , 28 (1966) 563
- 205 - P.R. DANESI, F. ORLANDINI, G. SCIBONA, J. Inorg. Nucl. Chem. , 28 (1966) 1047
- 206 - S.M. WANG, W.R. WALKER, N.C.I.L. , J. Inorg. Nucl. Chem. , 28 (1966) 875
- 207 - H. YOSHIDA, H. NAGAI, H. ONISHI, Bunseki Kagaku, 15 (1966) 513

- 208 - W.R. WALKER, M. S. FARREL, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, (1966) 1843
209 - R. GUILLAUMONT Colloq. Intern. Centre Natl. Rech. Sci. , 154 (1966) 165
210 - C. E. STROMBERG, R.W. DAVIS U.S. 3254948 (1966)
211 - H. YOSHIDA Bull. Chem. Soc. Jap. 39 (1966) 1810
212 - R.M. NICOLIK, I.J. GAL Croat. Chem. Acta, 38 (1966) 17
213 - S. SUZUKI, Y. INOUE Bull. Chem. Soc. Jap. 39 (1966) 1705
214 - J.P. BRIAND, P. CHEVALLIER Colloq. Intern. Centre Nat. Rech. Sci. 154 (1966) 321
215 - L.I. KONONENKO, I.G. ORLOVA, N.S. POLUEKTOV, Ukr. Khim. Zh. 32 (1966) 627
216 - W.C. JOHNSON Jr. Anal. Chem. 38 (1966) 954
217 - G.K. SCHWEITZER, J.E. DAVIDSON Anal. Chim. Acta, 35 (1966) 467
218 - S. TAKEI Nippon Kagaku Zasshi, 87 (1966) 949
219 - T. SEKINE, M. SAKAIRI, Y. HASEGAWA, Bull. Chem. Soc. Jap. 39 (1966) 2141
220 - F.L. MOORE Anal. Chem. 38 (1966) 1872
221 - E.V. MELENT'EVA, L.I. KONONENKO, N.S. POLUEKTOV, Ukr. Khim. Zh. 32 (1966) 1147
222 - R. GUILLAUMONT Rev. Chim. Minérale , 3 (1966) 339
223 - J. STARY Radiokhimiya, 8 (1966) 504
224 - L. NEWMAN, P. KLOTZ A.E.C. Accession No 38855, Rept. No BNL 10350 (1966)
225 - P.G. MANNING Can. J. Chem. 44 (1966) 1057
226 - T. TAKETATSU, C. V. BANKS Anal. Chem. 38 (1966) 15
227 - A.V. RANGNEKAR, S.M. KHOPKAR Bull. Chem. Soc. Jap. 39 (1966) 2459
228 - F. KUKULA, M. KRIVANEK A.E.C. Accession No 314, Rept. No UJV 1512 (1966)
229 - T. SEKINE, A. KOIZUMI, M. SAKAIRI Bull. Chem. Soc. Jap. 39 (1966) 2681
230 - T. TAKEUCHI, M. SUZUKI, M. YANAGISAWA, Anal. Chim. Acta, 36 (1966) 258
231 - O. KAMMORI, I. TAGUSHI Bunseki Kagaku, 15 (1966) 1223
232 - YING-MAO-CHIEN J. China, Chem. Soc. 13 (1966) 38
233 - O. KAMMORI, N. YAMAGUCHI, K. SATO, Bunseki Kagaku, 15 (1966) 1043
234 - T.V. HEALY Solvent Extr. Chem. Proc. Int. Conf., Goteborg (1966) 119.
235 - H. KOCH, W. D. FALKENBERG Solvent Extr. Chem. Proc. Int. Conf. Goteborg (1966) 26
236 - I. AKAZA, Bull. Chem. Soc. Jap. 39 (1966) 971
237 - H.M. N. H. IRVING Solvent Extraction Chemistry, Dyrssen, Liljenzin, Rydberg, Amsterdam (1967) 91
238 - H. VEENING, W.E. BACHMAN, D.M. WILKINSON, J. of Gas Chrom. , 5 (1967) 248
239 - T. FUGINAGA, Y. OGINO Bull. Chem. Soc. Jap. 40 (1967) 434
240 - K. TANIKAWA, K. HIRANO, K. ARAKAWA, Chem. Pharm. Bull. Tokyo , 15 (1967) 915

- 241 - K. ARAKAWA, K. TANIKAWA Japan Analyst. , 16 (1967) 812
- 242 - M.L. MORRIS, R.W. MOSHIER, R.E. SIEVERS, Inorg. Sym. , 9 (1967) 28
- 243 - R.E. SIEVERS, J.W. CONNOLY, W.D. ROSS, J. of Gas Chrom. , 5 (1967) 241
- 244 - C.S. SPRINGER, D.W. MEEK, R.E. SIEVERS, Inorg. Chem., 6 (1967) 1105
- 245 - K.J. EISENTRAUT, R.E. SIEVERS J. Inorg. Nucl. Chem. , 29 (1967) 1931
- 246 - S.T. DIE, G.W.A. RIJNDERS Anal. Chim. Acta, 38 (1967) 31
- 247 - J. HALA J. Inorg. Nucl. Chem. , 29 (1967) 187
- 248 - H.L. FINSTON, Y. INOUE J. Inorg. Nucl. Chem. , 29 (1967) 199
- 249 - F. KUKULA, B. MUDROVA, M. KRIVANER Talanta, 14 (1967) 233
- 250 - A. JURRIAANSE, F.L. MOORE Anal. Chem., 39 (1967) 494
- 251 - T. SEKINE, D. DYRSSEN Anal. Chim. Acta, 37 (1967) 217
- 252 - R.J. CASEY, J.J.M. FARDY, W.R. WALKER, J. Inorg. Nucl. Chem. , 29 (1967) 1139
- 253 - A.V. RANGNEKAR, S.M. KHOPKAR Fresenius'Z. Anal. Chem. , 230 (1967) 425
- 254 - J.R. STOKELY, F.L. MOORE Anal. Chem. , 39 (1967) 994
- 255 - J. HALA J. Inorg. Nucl. Chem., 29 (1967) 1317
- 256 - F. KUKULA, B. MUDROVA, M. KRIVANEK Isotopenpraxis, 3 (1967) 49
- 257 - K. BATZAR, D.E. GOLDBERG, L. NEWMAN J. Inorg. Nucl. Chem., 29 (1967) 1511
- 258 - T. SEKINE, D. DYRSSEN J. Inorg. Nucl. Chem. , 29 (1967) 1481
- 259 - O.M. PETRUKHIN, L.A. ISOSENKOVA, I.N. DUBROV, YU.A. ZOLOTOV, Zh. Neorg. Khim. 12, (1967) 1407
- 260 - G.R. SCHWEITZER, L.H. HOWE Anal. Chim. Acta, 37 (1967) 316
- 261 - T. SEKINE, D. DYRSSEN J. Inorg. Nucl. Chem. 29 (1967) 1475
- 262 - T. SEKINE, D. DYRSSEN J. Inorg. Nucl. Chem. 29 (1967) 1489
- 263 - T. SEKINE, D. DYRSSEN J. Inorg. Nucl. Chem. 29 (1967) 1457
- 264 - H.L. FINSTON, Y. INOUE J. Inorg. Nucl. Chem. 29 (1967) 2431
- 265 - N.V. MEL'CHAKOVA, G.P. OZEROVA, V.M. PESHKOVA, Zh. Neorg. Khim. , 12 (1967) 1096
- 266 - L. GENOV, G. GEORGIEV Mouatsh. Chem. , 98 (1967) 2214
- 267 - A.V. RANGNEKAR, S.M. KHOPKAR Chemist-Analyst. 56 (1967) 84
- 268 - V.A. ERMAKOV, I. STARY Radiokhimiya, 9 (1967) 197
- 269 - G. CURTHOYS, W.R. WALKER Aust. J. Chem. , 20 (1967) 2541
- 270 - H. SCHRECK U.S. At. Energy Comm. (1967) KFK 672
- 271 - M.A. CAREY U.S. At. Energy Comm. (1967) IST 197
- 272 - T. SHIGEMATSU, M. TABUSHI, M. MATSUI, K. UTSUNOMIYA, Bull. Inst. Chem. Res. , Kyoto Univ., 45 (1967) 290
- 273 - E.W. BERG, K.P. REED Anal. Chim. Acta, 42 (1968) 207
- 274 - D.R. GERE, R.W. MOSHIER J. of Gas Chrom. , 6 (1968) 89
- 275 - W.D. ROSS, R.E. SIEVERS Talanta, 15 (1968) 87
- 276 - J. SAVORY, P. MUSHACK, N.O. ROSZEL, F.W. SUNDERMAN Jr. , Fed. Proc. , 27 (1968)

- 277 - W.D. ROSS, R.E. SIEVERS, Symp. of Inorg. Gas Chrom., 156 th. Nat. A.C.S. Meeting, 1968
- 278 - W.D. ROSS Trace Subst. Environ. Health. 2. Proc. Univ. Mo. Annu. Conf. 2nd, 1968
- 279 - C. GENTY, C. HOUIN, P. MALHERBE, R. SCHOTT, Gas Chromatography, Institute of Petroleum London, 1968
- 280 - H. VEENING, J.F.K. HUBER J. of Gas Chrom., 6 (1968) 326
- 281 - T. SHIGEMATSU, M. MATSUI, K. UTSUNOMIYA, Bull. Chem. Soc. Japan, 41 (1968) 763
- 282 - M. TANAKA, T. SHONO, K. SHINRA Anal. Chim. Acta, 43 (1968) 157
- 283 - T. SHIGEMATSU, M. MATSUI, K. UTSUNOMIYA, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 46, (1968) 256
- 284 - M.L. TAYLOR, E.L. ARNOLD, R.E. SIEVERS, Anal. Letters, 1 (1968) 735
- 285 - N.M. KARAYANNIS, A.H. CORWIN, E.W. BAKER, G. KLESPIER, J.A. WALTER, Anal. Chem. 40, (1968) 1736
- 286 - W.C. BUTTS Ph. D. Thesis, Iowa State Univ., 1968
- 287 - N.M. KARAYANNIS, A.H. CORWIN Anal. Biochem., 26 (1968) 34
- 288 - R.J. MAJER Sci., Tools, (1968) 11
- 289 - A.V. RANGENEKAR, S.M. KHOPKAR Mikrochim. Acta, 2 (1968) 272
- 290 - A.V. RANGENEKAR, S.M. KHOPKAR Bull. Chem. Soc. Jap., 41 (1968) 600
- 291 - R. GUILLAUMONT Bull. Soc. Chim. Fr., 1 (1968) 162
- 292 - T. MITSUI Bull. Chem. Soc. Jap., 41 (1968) 119
- 293 - N.P. RUDENKO, A.I. SEVAST'YANOV, N.G. LANSKAYA, Zh. Neorg. Khim., 13 (1968) 1566
- 294 - H. AKAIWA, H. KAWAMOTO, M. HARA, Anal. Chim. Acta, 43 (1968) 97
- 295 - M.A. CAREY Diss. Abstr. B, 28 (1968) 4456
- 296 - H. KAWAMOTO, H. AKAIWA Nippon Kagaku Zasshi, 89 (1968) 585
- 297 - A. BUSEV, T.V. RODIONOVA Zh. Anal. Khim., 23 (1968) 877
- 298 - R.A. D'YACHKOVA, V.P. KHLEBNIKOV, V.I. SPITSYN, Zh. Neorg. Khim. 13 (1968) 836
- 299 - T. WAKABAYASHI, K. TAKAIZUMI, K. SETO, N. SUZUKI, K. AKIBA, Bull. Chem. Soc. Jap., 41 (1968) 1854
- 300 - M.S. RAHAMAN, H.L. FINSTON Anal. Chem., 40 (1968) 1709
- 301 - N. SUZUKI, K. AKIBA, T. KANNO Anal. Chim. Acta, 43 (1968) 311
- 302 - T.V. HEALY J. Inorg. Nucl. Chem., 30 (1968) 1125
- 303 - J. HALA Inorg. Nucl. Chem. Lett., 4 (1968) 67
- 304 - G.K. SCHWEITZER, M.M. ANDERSON J. Inorg. Nucl. Chem., 30 (1968) 1051
- 305 - A. ALIAN, W. SANAD, R. SHABANA Talanta, 15 (1968) 639
- 306 - L.I. KONONENKO, L.M. BURTENKO Zh. Neorg. Khim., 13 (1968) 195
- 307 - L.I. KONONENKO, M.A. TISHCHENKO, Zh. Neorg. Khim., 13 (1968) 2221
- 308 - F.L. MOORE, U.S. 3409414 (1968)
- 309 - P. CROWTHER, A. JURRIANSE J. Inorg. Nucl. Chem., 30 (1968) 3365
- 310 - A. MONACI, R. ASTOLFI Ric. Sci., 38 (1968) 900
- 311 - L.I. KONONENKO, M.A. TISHCHENKO, R.A. VITKUN, E.V. MELENT'EVA, Zavod. Lab. 34 (1968) 1432

- 312 - L.M. BURTNEKO, N.S. POLUEKTOV, L.J. KONONENKO, Zh. Anal. Khim., 23 (1968) 1647
- 313 - L.I. KONONENKO, R.A. VITKUN Zh. Neorg. Khim., 13 (1968) 3328
- 314 - R. DRIVER, W.R. WALKER Aust. J. Chem., 21 (1968) 3065
- 315 - G.P. OZEROVA, N.V. HEL'CHAKOVA, V.M. PESHKOVA, Vestn. Mosk. Univ. Khim., 23 (1968) 102
- 316 - H. KAWAMOTO, H. AKAIWA J. Inorg. Nucl. Chem., 30 (1968) 3065
- 317 - T.W. GILBERT, L. NEWMAN, P. KLOTZ, Anal. Chem., 40 (1968) 2123
- 318 - YU. A. ZOLOTOV, N.V. SHAKHOVA, I.P. ALIMARIN, Zh. Anal. Khim., 23 (1968) 1321
- 319 - N. SUZUKI, K. AKIBA, T. RANNO, T. WAKABAYASHI, K. TAKAIZUMI, J. Inorg. Nucl. Chem., 30 (1968) 3047
- 320 - M.A. AWWAL, K.M. IDRIS, S.M. ALI, At. Energy Cent. Rep., (1968) AECD CH 12
- 321 - C. WOOD U.S. At. Energy Comm. (1968) ORO - 2124 - 18
- 322 - T. SHIGEMATSU, R. WAKE, T. HONJYO, M. MATSUI, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto, Univ. 46 (1968) 269
- 323 - T. SEKINE, Y. HASEGAWA Solvent Extr. Res. Proc. Int. Conf. Solvent Extr. Chem. 5 th., (1968) 289
- 324 - C.H. KE, N.C. LI Solvent Extr. Res., Proc. Int. Conf. Solvent Extr. Chem. 5 th., (1968) 281
- 325 - A.K. DEY, T. SINGH, S. MANDAL Solvent Extr. Res., Proc. Int. Conf. Solvent Extr. Chem. 5 th., (1968) 13
- 326 - W.D. ROSS, R.E. SIEVERS Anal. Chem., 41 (1969) 1109
- 327 - J. SAVORY, P. MUSHAK, F.W. SUNDERMAN, J. Chromatog. Sci., 7 (1969) 374
- 328 - W.I. STEPHEN, I.J. THOMPSON, P.C. UDEN, Chem. Comm. (1969) 269
- 329 - R. BELCHER, A.W.L. DUDENEY, W.I. STEPHEN, J. Inorg. Nucl. Chem., 31 (1969) 625
- 330 - R. BELCHER, J. MAJER, R. PERRY, W.I. STEPHEN, J. Inorg. Nucl. Chem., 31 (1969) 471
- 331 - R. BELCHER, J.R. MAYER, R. PERRY, W.I. STEPHEN, Anal. Chim. Acta, 45 (1969) 305
- 332 - T. SHIGEMATSU, M. MATSUI, K. UTSUNOMIYA, Bull. Chem. Soc. Japan, 42 (1969) 1278
- 333 - P.C. UDEN, C.R. JENKINS Talanta, 16 (1969) 893
- 334 - M. TANAKA, T. SHONO, K. SHINRA Nippon Kagaku Zasshi, 89 (1969) 669
- 335 - J.E. SICRE, J.T. DUBOIS, K.J. EISENTRAUT, R.E. SIEVERS, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 3476
- 336 - M.L. TAYLOR, E.L. ARNOLD U.S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech. Inform. A.D. 710068 (1969)
- 337 - C.H. KE, N.C. LI J. Inorg. Nucl. Chem., 31 (1969) 1383
- 338 - H. KAWAMOTO, H. AKAIWA Bunzoki Kagaku, 18 (1969) 261
- 339 - M.A. CAREY, C.V. BANKS J. Inorg. Nucl. Chem., 31 (1969) 553
- 340 - T. SEKINE, Y. KOIKE, Y. HASEGAWA, Bull. Chem. Soc. Jap., 42 (1969) 432
- 341 - H. KAWAMOTO, H. AKAIWA J. Inorg. Nucl. Chem., 31 (1969) 1141
- 342 - C. KELLER, H. SCHRECK J. Inorg. Nucl. Chem., 31 (1969) 1121
- 343 - J. HALA, L. SOTULAROYA J. Inorg. Nucl. Chem., 31 (1969) 2247

- 344 - M.S. SUBRAMANIAN, A. VISWANATHA J. Inorg. Nucl. Chem., 31 (1969) 2575
- 345 - L. GENOV, G. KASABOV, Monatsh. Chem., 100 (1969) 594
- 346 - T. TAKETATSU, N. TORIUMI J. Inorg. Nucl. Chem., 31 (1969) 2235
- 347 - F.I. LOBANOV, V.M. SAVOSTINA, L.V. SERZHENKO, V.M. PESHKOVA, Zh. Neorg. Khim. 14 (1969) 1077
- 348 - S. SUZUKI, Y. INOUE Bull. Chem. Soc. Jap., 42 (1969) 1916
- 349 - T. HONJYO Bull. Chem. Soc. Jap., 42 (1969) 995
- 350 - M.P. NOSKOVA, L.A. GRIBOV, YU.A. ZOLOTOV, Zh. Strukt. Khim., 10 (1969) 474
- 351 - A.K. DE, C. SAHU J. Inorg. Nucl. Chem., 31 (1969) 2257
- 352 - L.I. KONONENKO, T.P. PIONTKOVSKAYA, Zh. Anal. Khim., 24 (1969) 379
- 353 - A.I. BUSEV, V.Z. FILIP Vestn. Mosk. Univ. Khim., 24 (1969) 92
- 354 - H. KOCH, H. KUPSCH Z. Naturforsch. B, 24 (1969) 398
- 355 - A.I. BUSEV, V.Z. FILIP Vestn. Mosk. Univ. Khim., 24 (1969) 99
- 356 - C.C. WOO Diss. Abstr. Int. B, 30 (1969) 1579
- 357 - S. SUZUKI, Y. INOUE Bull. Chem. Soc. Jap., 42 (1969) 2523
- 358 - M.S. RAHAMAN, H.L. FINSTON Anal. Chem., 41 (1969) 2023
- 359 - F. BOULANGER Bull. Soc. Chim. Fr., 12 (1969) 4601
- 360 - L. GENOV, G. GEORGIEV Monatsh. Chem., 100 (1969) 1892
- 361 - K. AKIBA, N. SUZURI, T. KANNO Bull. Chem. Soc. Jap. 42 (1969) 2537
- 362 - K. SATO, O. KAMMORI Bull. Chem. Soc. Jap. 42 (1969) 2773
- 363 - A.I. BUSEV, V.V. ROZANOVA Zh. Neorg. Khim., 14 (1969) 3358
- 364 - Y. HASEGAWA Bull. Chem. Soc. Jap., 42 (1969) 3425
- 365 - L.I. KONONENKO, M.A. TISHCHENKO Zh. Anal. Khim., 24 (1969) 379
- 366 - N. SRINIVASAN, M.V. RAMANIAH, S.K. PATIL, V.V. RAMAKRISHNA, R. SWARUP, A. CHADHA, Proc. Chem. Symp. 1st, 2 (1969) 235
- 367 - K. AKIBA, N. SUZUKI, T. KANNO Kahuriken Kanhyu Hokoku, 2 (1969) 150
- 368 - W.C. BUTTS, C.V. BANKS Anal. Chem., 42 (1970) 133
- 369 - J.E. SCHWARBERG, R.E. SIEVERS, R.W. MOSHIER, Anal. Chem., 42 (1970) 1828
- 370 - N.M. KARAYANNIS, A.H. CORWIN J. Chromatog., 47 (1970) 247
- 371 - N.M. KARAYANNIS, A.H. CORWIN J. Chromatog., 8 (1970) 251
- 372 - R. FONTAINE, B. SANTONI, C. POMMIER, C. GUIOCHON, Chromatographia, 3 (1970) 532
- 373 - K. BALLSCHMITTER J. Chromatogr. 8 (1970) 496
- 374 - W.D. ROSS, W.G. SCRIBNER, R.E. SIEVERS, Gas Chromatography, The Institute of Petroleum London (1970)
- 375 - P. JACQUELOT, G. THOMAS Bull. Soc. Chim. Fr., 8-9 (1970) 3167
- 376 - K. TANIKAWA, H. OCHI, K. ARAKAWA, Bunzeki Kagaku, 19 (1970) 1669
- 377 - W.D. ROSS, R.E. SIEVERS Develop. Appl. Spectrosc., 8 (1970) 181
- 378 - R. BELCHER, C.R. JENKINS, W.I. STEPHEN, P.C. UDEN, Talanta, 17 (1970) 455
- 379 - R. BELCHER, W.I. STEPHEN, I.J. THOMPSON, P.C. UDEN, J. Chem. Soc., 16 (1970) 1019
- 380 - J. SAVORY, F.W. SUNDERMAN Jr., R.H. ESTES, N.O. ROSZEL, Anal. Chem., 42 (1970) 294

- 381 - M. HARA Bull. Chem. Soc. Jap. ,43 (1970) 89
- 382 - N.S. POLUEKTOV, M.A. SANDU, R.S. LAUER, Zh. Anal. Khim.,25 (1970) 899
- 383 - E.E. RAKOVSKII, O.M. PETRUKHIN, V.I. SEVERIN, U.M. BOLISTOV, Zh. Neorg. Khim. 15 (1970) 1918
- 384 - L.I. KONENENKO, R.A. VITKUN Zh. Neorg. Khim., 15 (1970) 1345
- 385 - N. IKEDA, K. KIMURA, H. ASAI, N. OSHIMA, Radioisotopes, 19 (1970) 1
- 386 - E. LOBEL, M. ZANGEN, A.S. KERTES, J. Inorg. Nucl. Chem., 32 (1970) 483
- 387 - Y. HASEGAWA Bull. Chem. Soc. Jap. , 43 (1970) 2665
- 388 - W.M. JACKSON, G.I. GLEASON, P.J. HAMMOWS, Anal. Chem., 42 (1970) 1242
- 389 - N. SUZUKI, K. AKIBA, H. ASANO Anal. Chim. Acta, 52 (1970) 115
- 390 - YU.A. ZOLOTOV, O.M. PETRYKHIN, L.G. GAVRILOVA, J. Inorg. Nucl. Chem., 32 (1970) 1679
- 391 - H. ONISHI, K. SEKINE Bunseki Kagaku, 19 (1970) 547
- 392 - L.F. NICHOLAS, W.R. WALKER Aust. J. Chem. , 23 (1970) 1135
- 393 - G.E. RAKOVSKII, O.M. PETRUKHIN, V.I. SEVERIN, J. Radioanal. Chem., 4 (1970) 207
- 394 - M.P. NOSKOVA, YU.A. ZOLOTOV, L.A. GRIBOV, Zh. Anal. Khim.,25 (1970) 220
- 395 - YU.A. ZOLOTOV, L.G. GAVRILOVA, Zh. Anal. Khim., 25 (1970) 813
- 396 - E.B. JACOBS, W.R. WALKER Aust. J. Chem. , 23 (1970) 2413
- 397 - A.ADIN, L. NEWMAN J. Inorg. Nucl. Chem., 32 (1970) 3321
- 398 - M.S. SUBRAMANIAN, S.A. PAI& J. Inorg. Nucl. Chem., 32 (1970) 3677
- 399 - I.N. MAROV, O.M. PETRUKIN, V.V. ZHUKOV, V.V. RUDY, YU.N. DUBROY, YU.A. ZOLOTOV, A.N. ERMAKOV, Zh. Neorg. Khim., 15 (1970) 2716
- 400 - G. TESTEMALE, J.L. LEREDDE Commiss. Energy (Fr) Rapp. 1970 CEA-R-3908
- 401 - F. KASSIERER, A.S. KERTES Proc. Symp. Coord. Chem. 3rd. , 1 (1970) 119
- 402 - N.S. POLUEKTON, S.V. BEL'TYUKOVA, Zh. Anal. Khim., 25 (1970) 2106
- 403 - L.I. KONONENKO, M.A. TISHCHENKO Anal. Khim. Ekstr. Protssessy (1970) 28
- 404 - V. PFEIFER Mikrochim. Acta, 1 (1970) 1232
- 405 - L. BURTNEKO, L.I. KONONENKO Ukr. Khim. Zr. , 36 (1970) 1213
- 406 - K. AKIBA, N. SUZUKI Kahuriken Kenkyu Hokoku, 3 (1970) 144
- 407 - G. GUIOCHON, C. POMMIER La Chromatographie en Phase Gazeuse en Chimie Inorganique, Gauthier Villars, 1971
- 408 - P. JACQUELOT, G. THOMAS Compt. Rend. , 272 (1971) 448
- 409 - P. JACQUELOT, G. THOMAS Bull. Soc. Chim. Fr. , 2 (1971) 702
- 410 - G.H. BOOTH, W.J. DARRY Anal. Chem., 43 (1971) 831
- 411 - R. BELCHER, W.I. STEPHEN, I.J. THOMPSON, P.C. UDEN, J. Inorg. Nucl. Chem. 33, (1971) 1851
- 412 - M.L. TAYLOR, E.L. ARNOLD Anal. Chem., 43 (1971) 1328
- 413 - R.W. McCOY Diss. Abstr. Int. B, 32 (1971) 1410
- 414 - R.F. SIECK Diss. Abstr. Int. B, 32 (1971) 1412
- 415 - R. BELCHER, M. PRAVICA, W.I. STEPHEN, P.C. UDEN, Chem. Comm. (1971) 41
- 416 - T. FUGINAGA, T. KUWAMOTO, S. MURAI, Talenta, 18 (1971) 429

- 417 - K.J. EISENTRAUT, D.J. GRIEST, R.E. SIEVERS, *Anal. Chem.*, 43 (1971) 2003
- 418 - E. BAYER, H.P. MUELLER, R. SIEVERS *Anal. Chem.*, 43 (1971) 2012
- 419 - R.F. SIECK, J.J. RICHARD, K. IVERSEN, C.V. BANKS, *Anal. Chem.*, 43 (1971) 913
- 420 - K. UTSUNOMIYA *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 44 (1971) 2688
- 421 - H. AKAIWA, H. KAWAMOTO, M. ABE *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 44 (1971) 117
- 422 - S.B. AKKI, S. KHOPKAR *Separ. Sci.*, 6 (1971) 455
- 423 - A. ALIBINA, A.E. DORFMAN, E.K. IVANOVA, V.M. PESHKOVA, *Zh. Neorg. Khim.*, 16 (1971) 446
- 424 - N. SUZUKI, K. AKIBA *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33 (1971) 1169
- 425 - K. AKIBA, N. SUZUKI *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 44 (1971) 1043
- 426 - N. SUTIN, M.R. JAFFE, D.P. FAY, M. CEFOLA, *J. Am. Chem. Soc.*, 33 (1971) 2878
- 427 - K. AKIBA, N. SUZUKI, N. ASANO, T. KANNO, *J. Radioanal. Chem.*, 7 (1971) 203
- 428 - T. SEKINE, Y. KOMATSU, M. SAIKARI, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 44 (1971) 1480
- 429 - N. SUZUKI, K. AKIBA *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33 (1971) 1897
- 430 - N.A. KRASNYANSKA, D.G. KHADZHIDEMETRIU, N.V. MEL'CHAKOV, V.M. PESKOVA, *Zh. Anal. Khim.*, 26 (1971) 1123
- 431 - D.P. FAY, A.R. NICHOLS, N. SUTIN *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 2096
- 432 - L.I. KONONENKO, L.M. BURTENKO, R.A. VILKUN, *Radiokhimiya*, 13 (1971) 556
- 433 - C.T. CHANG, C.F. LIAW *J. Inorg. Nucl. Chem.*
- 434 - R.F. SIECK *U.S. At. Energy Comm.*, (1971) IS T-434
- 435 - K. UTSUNOMIYA *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 44 (1971) 1688
- 436 - L.I. KONONENKO, M.A. TISHCHENKO, R.A. VITKUN, V.N. CHOL'KO, *Ukr. Khim. Zh.*, 37 (1971) 829
- 437 - T. TAKETATSU, N. OHKURA *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 44 (1971) 1430
- 438 - P. JACQUELOT, G. THOMAS *J. Chromatogr.*, 66 (1971) 121

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I</u> - <i>TECHNIQUES EXPERIMENTALES</i>	3
I._1 - PREPARATION DES CHELATES METALLIQUES	5
I._2 - CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE	6
I. 2. 1 - L'appareil	5
I. 2. 2 - Les colonnes	6
I. 2. 3 - Caractérisation des composés élués	12
I._3 - EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	13
 <u>CHAPITRE II</u> - <i>CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE DES CHELATES DE VANADYLE, NICKEL(II) ET COBALT(II) AVEC LA THENOYL-TRIFLUOROACETYLACETONE</i>	 15
II._1 - LA TRIFLUOROACETYLACETONATE DE VANADYLE	17
II. 1. 1. - Mise au point de l'analyse chromatographique	16
II. 1. 2 - Etude quantitative	20
II._2 - LES CHELATES DE NICKEL ET COBALT AVEC T.F.A.H.	21
II. 2. 1 - Les composés dihydratés	21
II. 2. 2 - Les complexes mixtes métal-TFAH-Diméthylformamide ..	22
II. 2. 3 - Mise au point de l'analyse chromatographique des complexes mixtes	24
II. 2. 4 - Etude quantitative	27
II._3 - CONCLUSION	28
 <u>CHAPITRE III</u> - <i>CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE DE CHELATES DE LA THENOYLTRIFLUOROACETONE AVEC Be(II), Al(II), Sc(III), V(IV), Cr(III), Co(II), Ni(II) et Cu(II).</i>	 29
III._1 - LES CHELATES DE LA THENOYLTRIFLUOROACETONE	31
III._2 - POSSIBILITES D'ELUTION DES THENOYLTRIFLUOROACETONATES	31
III. 2. 1 - Choix des conditions expérimentales	34
III. 2. 2 - Caractérisation des composés élués	35
III. 2. 3 - Résultats concernant les chélates simples et hydratés	37
III. 2. 4 - Chélates mixtes Ni (ou Co)-thénoyltrifluoroacétionate-diéthylamine	37
III._3 - POSSIBILITES ANALYTIQUES DE LA C.P.G. DES THENOYLTRIFLUOROACETONATES	39
III. 3. 1 - Les dosages	40
III. 3. 2 - La séparation des chélates	41
III._4 - CONCLUSION	41

<u>CHAPITRE IV</u>	-	EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES CATIONS NICKEL(II) ET COBALT(II) PAR LA THENOYLTRIFLUOROACETONE ET LA DIETHYLAMINE, ET CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE	45
IV. 1	-	EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DES COMPLEXES MIXTES	47
IV. 1. 1	-	Considérations générales	47
IV. 1. 2	-	Résultats	51
IV. 2	-	CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE	55
<u>CHAPITRE V</u>	-	LES POSSIBILITES ACTUELLES DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE DES CHELATES METALLIQUES	59
V. 1	-	LA TECHNIQUE EXPERIMENTALE	61
V. 1. 1	-	La colonne	61
V. 1. 2	-	Le détecteur	62
V. 1. 3	-	Les agents chélatants utilisés	63
V. 2	-	LES POSSIBILITES ANALYTIQUES	65
<u>ANNEXE 1</u>	-	Spectres U.V. de divers thénoyltrifluoroacétonates et de la thénoyltrifluoroacétone	73
<u>ANNEXE 2</u>	-	Liste des abréviations des divers chélates métalliques	75
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	-		77

Vu.

Les membres du jury :


J.C. MERLIN

M. CHASTRETTE

G. THOMAS

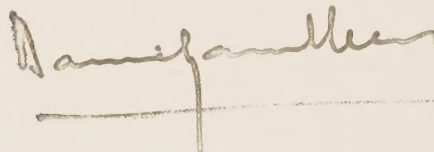
G. TRIDOT

M. SOULA

Vu et approuvé.

Le Directeur de l'U.E.R.
de

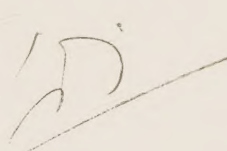
Le Directeur de l'U.E.R. de CHIMIE-BIOCHIMIE,



Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 5 septembre 1972

Le Président de l'Université
Claude Bernard,


J. BOIDIN



